



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2016

**Oriana Susete Martins
da Silva**

**Otimização do rendimento de uma linha
de tratamentos eletrolíticos**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2016

**Oriana Susete Martins
da Silva**

**Otimização do rendimento de uma linha de
tratamentos eletrolíticos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada na empresa Retsacoat– Tratamento de Superfícies Metálicas, Lda., sob a orientação científica do Eng.º Jaime Rodrigues, Eng.º Químico, e da Eng.^a Ana Neto, Eng.^a Química, e coorientação do Dr. João António Baptista Pereira de Oliveira, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

“Tudo parece impossível até que seja feito.” – Nelson Mandela

o júri

presidente

Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Victor Fernando Santos Neto

Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Jaime Alexandre da Silva Rodrigues

Diretor Geral da Retsacoat – Tratamento de Superfícies Metálicas, Lda.

agradecimentos

Em primeiro lugar começo por agradecer ao grupo Pecol pela disponibilidade e por me aceitarem na empresa.

Agradeço ao Eng.^o Jaime Rodrigues, bem como à Eng.^a Ana Neto, por toda a amabilidade e momentos proporcionados.

Agradeço também a todos os colaboradores da empresa por tão bem me terem recebido, por todas as histórias contadas e pelas suas experiências de vida. Um particular agradecimento à Eng.^a Mara Sousa, ao Alexandre Teixeira e à Patrícia Graça por todo o apoio, incentivo e preocupação que tiveram comigo, e também, por todo o conhecimento transmitido e momentos passados.

Agradeço especialmente ao Professor João Oliveira, orientador da Universidade, que me ajudou e apoiou sempre que necessário e fez os possíveis para que este trabalho conseguisse ser realizado.

Agradeço ao Professor Avelino Silva por toda a ajuda que me deu antes de esta etapa começar, face às dificuldades que encontrei. Será sem dúvida uma pessoa que nunca esquecerei.

Agradeço àqueles que entraram na minha vida e me foram proporcionando sempre momentos ótimos ao longo destes anos, e tornaram este percurso inesquecível. Todos os momentos serviram para aprender o que a vida nos pode trazer e para crescer um pouco mais.

Agradeço especialmente às minhas meninas que estiveram sempre comigo neste percurso académico, foram anos fantásticos e que nunca esquecerei.

Agradeço ao João Dias e à Tânia Matos pela amizade que já tem tantos anos e mesmo assim nunca desmoronou. Por todo o apoio dado, por todos os momentos, por todos os desabafos, guardo-vos no coração.

Por fim, o mais importante fica sempre para último, agradeço à minha família que sempre esteve a meu lado. Ao meu namorado Jorge Silva por todos os momentos, por ter tornado a minha vida melhor, por todo o apoio que me deu, por nunca me ter deixado desistir e que tornou com que este momento hoje fosse possível. Aos meus pais Rafael Silva e Maria Tavares por tanto terem feito por mim, por tornarem este momento possível apesar de todas as dificuldades enfrentadas, e por nunca, nunca, nunca terem desistido de mim, devo-lhes tudo o que me tornei. E ao meu irmão, o meu apoio incondicional, Ivan Silva, que será sempre o amor da minha vida, e tudo o que ganharei ao longo desta vida será sempre por mim e por ele.

palavras-chave

Corrosão, eletrodeposição, zinco-níquel, zinco alcalino, célula de Hull

resumo

A corrosão é um problema frequente nos materiais. De modo a evitá-la um dos principais métodos é a aplicação de revestimentos protetores no qual ocorre a eletrodeposição de um metal sobre o metal a proteger, destinando-se a conferir propriedades como durabilidade, resistência, proteção e aspeto.

Este trabalho teve como objetivo otimizar o rendimento de uma linha de tratamentos eletrolíticos, para revestimentos em zinco alcalino ou zinco-níquel.

Para tal foram planeados vários conjuntos de experiências, nos quais os valores dos fatores supostos serem os mais significativos para o resultado final foram escolhidos obedecendo a um planeamento fatorial, tendo os resultados sido obtidos numa célula de Hull.

Realizaram-se quatro fases de ensaios acerca do banho de zinco-níquel e duas sobre o banho de zinco alcalino. Através das respostas obtidas após a eletrodeposição na célula de Hull, foi possível avaliar a importância de fatores como a temperatura do banho, o tempo de eletrodeposição, a intensidade da corrente e as concentrações dos principais reagentes em causa.

A principal conclusão é referente ao tempo de eletrodeposição, pois este é o fator com um maior impacto perante o processo em estudo. O aumento do tempo de eletrodeposição origina um aumento nas espessuras das camadas depositadas de zinco-níquel e de zinco alcalino.

Os resultados obtidos permitiram ainda concluir que a diminuição da concentração de zinco, proporciona um aumento na percentagem em peso de níquel na liga de Zn-Ni depositada.

keywords

Corrosion, electrodeposition, zinc-nickel, alkaline zinc, Hull cell

abstract

Corrosion is a common problem that affects most metallic materials. In order to avoid it one of the main methods is the application of protective coatings which can be the electrodeposition of a metal or alloy into the metallic surface to be protected. These coatings are designed to improve the protection, strength, durability and appearance of the protected item.

The propose of this thesis is to optimize the yield of an electrolytic line for alkaline zinc and zinc-nickel coatings. To achieve this goal, several sets of experiences were planned, in which the values of factors that supposed to influence the outcome were chosen according to an experimental design scheme (full factorial), and conducted in a Hull cell.

There were two sets for the alkaline zinc bath and four sets for the zinc-nickel bath, and from the results of the Hull cell, it was possible to access the significance of the factors temperature of the bath, time of electrodeposition, intensity of current and concentrations of the main reagents used, in the thickness of the zinc-nickel and alkaline zinc layers, and percent weight of nickel in the same layer. The main conclusion is that the deposition time is the most significant factor and when it increases the thickness of the layers deposited increases as expected.

It should also be noted that when the zinc concentration decreases the weight percentage of nickel in the deposited zinc-nickel alloy increases.

Índice

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxi
Nomenclatura.....	xxvii
Lista de símbolos	xxvii
Lista de abreviaturas	xxix
1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo da dissertação	1
1.2 Apresentação da empresa [1]	2
1.3 A corrosão.....	4
1.4 Eletrodeposição em zinco alcalino e zinco-níquel.....	7
1.4.1 Parâmetros de Eletrodeposição	9
1.5 Processamento	13
1.5.1 Desengorduramento	15
1.5.2 Decapagem.....	17
1.5.3 Neutralização/ Ativação sódica.....	18
1.5.4 Banho alcalino.....	18
1.5.5 Ativação nítrica	19
1.5.6 Passivação	19
1.5.7 Selagem e Torque’N’Tension	20
1.5.8 Secagem	20
2. Materiais e métodos	21
2.1 A célula de Hull	21
2.2 Procedimento experimental [24].....	23
3. Análise e discussão dos resultados experimentais	27

3.1	Realização de ensaios – Banho de zinco-níquel	27
3.1.1	Primeira fase de ensaios	27
3.1.2	Segunda fase de ensaios	34
3.1.3	Terceira fase de ensaios.....	39
3.1.4	Quarta fase de ensaios	42
3.2	Realização de ensaios – Banho de zinco alcalino	45
3.2.1	Primeira fase de ensaios	45
3.2.2	Segunda fase de ensaios	48
4.	Conclusões e recomendações	53
5.	Referências bibliográficas	57
Anexo A- Tabelas auxiliares dos resultados experimentais		I
Anexo B- Resultados obtidos para as diferentes densidades de corrente relativamente ao banho de zinco-níquel.....		XV
Anexo C- Resultados obtidos para as diferentes densidades de corrente relativamente ao banho de zinco alcalino		XXXI
Anexo D- Exemplos de cálculo		XXXVII
Anexo E- Figuras essenciais no processo de eletrodeposição		XLV
Anexo F- Produção da Retsacoat.....		LI

Lista de Figuras

Figura 1- Esquema de um sistema eletrolítico [7].....	5
Figura 2- Efeito da concentração de Ni no banho a diferentes densidades e a uma temperatura de 27 °C [15].....	10
Figura 3- Percentagem em peso de níquel depositado face à variação da temperatura, a uma densidade de corrente de 1 A/dm ² [15].	11
Figura 4- Variação do níquel depositado (% wt) de acordo com a densidade de corrente (A/dm ²) [15].....	12
Figura 5- Esquema de um tambor onde as peças são colocadas para posterior eletrozincagem [23].	13
Figura 6- Fluxograma do processo linha de produção 3700: zinco-níquel negro e zinco-níquel transparente [24].....	14
Figura 7- Esquema representativo de um processo de desgorduramento eletrolítico com respetivas entradas e saídas de materiais [4].	16
Figura 8- Diagrama esquemático da célula de Hull [30].....	22
Figura 9- Representação esquemática para um planeamento 2 ³ [35].....	28
Figura 10- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, para uma densidade de corrente de 1 A/dm ²	33
Figura 11- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, para uma densidade de corrente de 1 A/dm ²	33
Figura 12- Significância dos efeitos em relação à espessura da camada de zinco-níquel depositada, para uma densidade de corrente de 1 A/dm ²	37
Figura 13- Significância dos efeitos em relação à percentagem em peso de Ni presente na liga, para uma densidade de corrente de 1 A/dm ²	38
Figura 14- Aspeto que a chapa apresenta após eletrodeposição na célula de Hull.	38
Figura 15- Interação do tempo com a intensidade da corrente, para uma densidade de corrente de 1 A/dm ²	41
Figura 16- Interação da temperatura com a intensidade da corrente, para uma densidade de corrente de 1 A/dm ²	44

Figura 17- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco depositada, para uma densidade de corrente de 4 A/dm ² .	47
Figura 18- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco depositada, para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	47
Figura 19- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco depositada, para uma densidade de corrente de 4 A/dm ² .	50
Figura 20- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco depositada, para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	50
Figura 21- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 4 A/dm ² .	XVII
Figura 22- Variação dos efeitos acerca percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, a uma densidade de corrente de 4 A/dm ² .	XVII
Figura 23- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XIX
Figura 24- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XIX
Figura 25- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	XXI
Figura 26- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	XXI
Figura 27- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 4 A/dm ² .	XXIII
Figura 28- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 4 A/dm ² .	XXIII
Figura 29- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XXIV
Figura 30- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XXV
Figura 31- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	XXVI
Figura 32- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	XXVI

Figura 33- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm ²	XXXII
Figura 34- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm ²	XXXIV
Figura 35- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: [Zn]=6,00 g/L, [Ni]=1,84 g/L, 22 °C, 17 min e 0,9 A.	XLV
Figura 36- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: [Zn]=6,00 g/L, [Ni]≈2,14 g/L, 26 °C, 17 min e 1,1 A.	XLV
Figura 37- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: [Zn]=12,00 g/L, [Ni]≈2,14 g/L, 22 °C, 17 min e 0,9 A.	XLVI
Figura 38- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: [Zn]=12,00 g/L, [Ni]≈1,84 g/L, 22 °C, 17 min e 1,1 A.	XLVI
Figura 39- Chapa correspondente à terceira fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: 25 °C, 19 min e 1,3 A.	XLVII
Figura 40- Chapa correspondente à quarta fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: 25 °C, 15 min e 1,3 A.	XLVII
Figura 41- Chapa correspondente à quarta fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: 29 °C, 15 min e 1,7 A.	XLVIII
Figura 42- Chapa correspondente à primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, com as condições de operação da empresa: 25 °C, 10 min e 1 A.	XLVIII
Figura 43- Chapa correspondente à primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, com as condições: 28 °C, 12 min e 0,9 A.	XLIX
Figura 44- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, com as condições: [Zn]≈18,00 g/L, 21 °C, 6 min e 1,3 A.	XLIX
Figura 45- Consumo de reagente desde Janeiro a Setembro de 2015, relativamente ao banho de zinco-níquel e zinco alcalino.	LII

Lista de Tabelas

Tabela 1- Tipos de revestimentos aplicados na Retsacoat, espessura, resistência à corrosão (“branca” e “vermelha”), existência (ou não) de cromo hexavalente e modo de aplicação [1].	3
Tabela 2- Condições de operação da deposição de zinco em banho alcalino não cianídrico.	7
Tabela 3- Condições de operação na etapa de decapagem.	18
Tabela 4- Diferentes tipos de cor de passivação utilizados na linha de produção 3700.....	20
Tabela 5- Propriedades físicas e condições de operação para TNT 11 e TNT 15 [27] [28].	20
Tabela 6- Informações sobre a célula de Hull para cada tipo de banho [24].	24
Tabela 7- Matriz de planejamento fatorial, para a primeira fase de ensaios do banho de Zn-Ni.	28
Tabela 8- Valores a que os fatores se encontram compreendidos, para a realização da primeira fase de ensaios.....	29
Tabela 9- Valores obtidos para as concentrações de zinco, níquel e hidróxido de sódio... 29	
Tabela 10- Resultados obtidos para a espessura da camada de Zn-Ni depositada, na primeira fase de ensaios.	30
Tabela 11- Resultados obtidos para a percentagem em peso de níquel na liga, na primeira fase de ensaios.	30
Tabela 12- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1).....	31
Tabela 13- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 2 (y2).....	31
Tabela 14- Valores a que os fatores se encontram compreendidos, para a realização da segunda fase de ensaios.	34
Tabela 15- Valores obtidos para as concentrações de zinco, níquel e hidróxido de sódio. 35	
Tabela 16- Concentrações obtidas no zinco concentrado.....	35
Tabela 17- Estimativas obtidas para os efeitos, em relação às duas respostas possíveis, para uma densidade de corrente de 1 A/dm ²	36
Tabela 18- Níveis atribuídos aos fatores em estudo, para a terceira fase de ensaios.	39
Tabela 19- Condições de operação para a realização da terceira etapa de ensaios.	40

Tabela 20- Resultados obtidos para a espessura da camada de Zn-Ni depositada, a uma densidade de corrente de 1 A/dm ² .	40
Tabela 21- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 1 A/dm ² .	41
Tabela 22- Níveis atribuídos aos fatores em estudo, para a quarta etapa de ensaios.	42
Tabela 23- Condições de operação para a realização da quarta etapa de ensaios.	42
Tabela 24- Respostas obtidas relativamente à espessura da camada depositada de Zn-Ni face à quarta fase de ensaios realizada, para uma densidade de corrente de 1 A/dm ² .	43
Tabela 25- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 1 A/dm ² .ma.	43
Tabela 26- Níveis atribuídos para os fatores em estudo no banho de zinco alcalino, para a primeira etapa de ensaios.	45
Tabela 27- Resultados obtidos para uma densidade de corrente de 4 A/dm ² face à resposta 1: espessura da camada de zinco alcalino depositada.	46
Tabela 28- Resultados obtidos para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² face à resposta 1: espessura da camada de zinco alcalino depositada.	46
Tabela 29- Níveis atribuídos para cada fator em estudo, na segunda fase de ensaios do banho de zinco alcalino.	48
Tabela 30- Resultados obtidos face à resposta 1, aplicando o método de Yates para as densidades de corrente de 4 A/dm ² e 0,5 A/dm ² .	49
Tabela 31- Matriz de planeamento experimental e respetivas respostas: espessura da camada de Zn-Ni depositada (y1) e percentagem em peso de níquel presente na liga de Zn-Ni (y2), para uma densidade de corrente de 1 A/dm ² .	II
Tabela 32- Método de Yates aplicado aos 32 ensaios relativamente à resposta 1: espessura da camada de Zn-Ni depositada (µm), para uma densidade de corrente de 1 A/dm ² .	III
Tabela 33- Método de Yates aplicado aos 32 ensaios relativamente à resposta 2: percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, (% wt), para uma densidade de corrente de 1 A/dm ² .	V
Tabela 34- Tabela auxiliar para a realização da análise de variância, relativamente à resposta em estudo y1 (espessura da camada de zinco-níquel depositada), para uma densidade de corrente de 1 A/dm ² .	VII

Tabela 35- Tabela auxiliar para a realização da análise de variância, relativamente à resposta em estudo y1 (espessura da camada de zinco-níquel depositada), para uma densidade de corrente de 1 A/dm ²	VIII
Tabela 36- Valores obtidos para os dois tipos de resposta possíveis, face às condições de operação estipuladas pela Retsacoat, e a uma densidade de corrente de 1 A/dm ²	VIII
Tabela 37- Valores obtidos para as concentrações de zinco e hidróxido de sódio, para a primeira fase de ensaios do banho de zinco alcalino.....	IX
Tabela 38- Matriz do planeamento experimental para a primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, e respostas obtidas para a espessura da camada depositada, para densidades de corrente de 4 A/dm ² e 0,5 A/dm ²	IX
Tabela 39- Valores obtidos para as concentrações de zinco e hidróxido de sódio, para a segunda fase de ensaios do banho de zinco alcalino.	X
Tabela 40- Concentrações obtidas do zinco puro, para a segunda fase de ensaios do banho de zinco alcalino.	X
Tabela 41- Matriz de planeamento experimental, e respostas obtidas relativamente à espessura da camada de zinco depositada, para densidades de corrente de 4 A/dm ² e 0,5 A/dm ²	XI
Tabela 42- Aplicação do método de Yates para a segunda fase de ensaios correspondentes ao banho de zinco alcalino, a uma densidade de corrente de 4 A/dm ²	XII
Tabela 43- Aplicação do método de Yates para a segunda fase de ensaios correspondentes ao banho de zinco alcalino, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ²	XIII
Tabela 44- Valores obtidos para a resposta possível, face às condições de operação estipuladas pela Retsacoat, a densidades de corrente de 4 A/dm ² e 0,5 A/dm ²	XIV
Tabela 45- Matriz de planeamento com os resultados obtidos, relativamente a uma densidade de corrente de 4 A/dm ²	XV
Tabela 46- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), a uma densidade de corrente de 4 A/dm ²	XVI
Tabela 47- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 2 (y2), a uma densidade de corrente de 4 A/dm ²	XVI
Tabela 48- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), para uma densidade de corrente de 2 A/dm ²	XVIII

Tabela 49- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 2 (y2), para uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XVIII
Tabela 50- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	XX
Tabela 51- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 2 (y2), para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	XX
Tabela 52- Estimativas obtidas face às respostas em estudo, y1 e y2, perante uma espessura de 4 A/dm ² .	XXII
Tabela 53- Estimativas obtidas face às respostas em estudo, y1 e y2, perante uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XXIV
Tabela 54- Estimativas obtidas face às respostas em estudo, y1 e y2, perante uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	XXV
Tabela 55- Resultados obtidos para a espessura da camada de Zn-Ni depositada, para densidades de corrente de 4 A/dm ² , 2 A/dm ² e 0,5 A/dm ² .	XXVII
Tabela 56- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 4 A/dm ² .	XXVIII
Tabela 57- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XXVIII
Tabela 58- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	XXVIII
Tabela 59- Resultados obtidos para a espessura da camada de Zn-Ni depositada, para densidades de corrente de 4 A/dm ² , 2 A/dm ² e 0,5 A/dm ² .	XXIX
Tabela 60- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 4 A/dm ² .	XXIX
Tabela 61- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XXX
Tabela 62- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm ² .	XXX
Tabela 63- Matriz de planeamento experimental juntamente com os resultados obtidos, relativamente a uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XXXI
Tabela 64- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), para uma densidade de corrente de 2 A/dm ² .	XXXII

Tabela 65- Matriz de planeamento experimental juntamente com os resultados obtidos, relativamente a uma densidade de corrente de 2 A/dm ²	XXXIII
Tabela 66- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), para uma densidade de corrente de 2 A/dm ²	XXXIV
Tabela 67- Matriz de planeamento fatorial a dois níveis, para a primeira fase de ensaios sobre o banho de zinco-níquel.	XXXVII
Tabela 68- Demonstração da aplicação do método de Yates face à resposta 1 (y1).	XXXVIII
Tabela 69- Tabela destinada à obtenção da probabilidade cumulativa das estimativas obtidas.....	XXXIX
Tabela 70- Análise de variância acerca da quarta fase de ensaios em um banho de Zn-Ni.	XL
Tabela 71- Tabela auxiliar para a elaboração da análise de variância.....	XLII
Tabela 72- Informação sobre os aditivos e respetivas funções nos banhos de zinco-níquel e zinco alcalino [24].	L
Tabela 73- Estimativa do consumo de reagentes durante nove meses de produção na empresa Retsacoat.	LI
Tabela 74- Lista de área e peso das peças de acordo com a ordem de trabalho da Retsacoat.	LIII

Nomenclatura

Lista de símbolos

α	Nível de significância
a	Número de níveis do fator A
A	Área da peça (cm^2)
Au	Ouro
b	Número de níveis do fator B
BaCl ₂	Cloreto de bário
Cd	Cádmio
Cu	Cobre
D	Densidade da corrente (A/dm^2)
EDTA	Ácido etilenodiamina tetra-acético
F_{calc}	Valor da razão entre $MQ_{A/B}$ e MQ_E
$F_{crít}$	Valor de F tabelado para determinado nível de significância
g	Fator temperatura do banho ($^{\circ}C$)
g.l.	Graus de liberdade
HCl	Ácido clorídrico
i	Fator intensidade da corrente (A)
k	Número de fatores
L	Comprimento do painel de eletrodeposição (cm)
m	Massa da peça (g)
$Média_r$	Média das respostas obtidas
MQ	Média dos quadrados
n	Fator concentração de níquel no banho (g/L)
[NaOH]	Concentração de hidróxido de sódio (g/L)
Ni	Níquel
[Ni]	Concentração de níquel (g/L)

$Prob_g$	Probabilidade cumulativa em relação à temperatura
PVC	Policloreto de vinilo
r	Número de repetições
SQ	Soma dos quadrados
t	Fator tempo a eletrodepositar (min)
TNT 11	Torque'N'Tension 11
TNT 15	Torque'N'Tension 15
$valor\ p$	Valor da probabilidade
V_{gasto}	Volume gasto (mL)
$\bar{\bar{x}}$	Média total
$\bar{x}i.$	Média amostral do fator i
x_{ij}	Resposta em relação aos fatores i e j
$\bar{x}.j$	Média amostral do fator j
$y1$	Resposta 1- Espessura da camada depositada (μm)
$y2$	Resposta 2- Percentagem de níquel na liga de zinco-níquel (%wt)
z	Fator concentração de zinco no banho (g/L)
Zn	Zinco
[Zn]	Concentração de zinco (g/L)
Zn – Co	Zinco-cobalto
Zn – Fe	Zinco-ferro
Zn – Ni	Zinco-níquel

Lista de abreviaturas

<i>gi</i>	Interação entre a temperatura e a intensidade da corrente
<i>gti</i>	Interação entre a temperatura, tempo e intensidade da corrente
<i>ngt</i>	Interação entre a concentração de níquel, temperatura e tempo
<i>ng</i>	Interação entre a concentração de níquel e a temperatura
<i>ngi</i>	Interação entre a concentração de níquel, temperatura e intensidade da corrente
<i>ngti</i>	Interação entre a concentração de níquel, temperatura, tempo e intensidade da corrente
<i>ni</i>	Interação entre a concentração de níquel e a intensidade da corrente
<i>nt</i>	Interação entre a concentração de níquel e o tempo
<i>nti</i>	Interação entre a concentração de níquel, tempo e intensidade da corrente
<i>tg</i>	Interação entre a temperatura e o tempo
<i>ti</i>	Interação entre o tempo e a intensidade da corrente
<i>zg</i>	Interação entre a concentração de zinco e a temperatura
<i>zgi</i>	Interação entre a concentração de zinco, temperatura e intensidade da corrente
<i>zgt</i>	Interação entre a concentração de zinco, temperatura e tempo
<i>zgti</i>	Interação entre a concentração de zinco, temperatura, tempo e intensidade da corrente
<i>zi</i>	Interação entre a concentração de zinco e a Intensidade da corrente
<i>zn</i>	Interação entre as concentrações de zinco e de níquel
<i>zng</i>	Interação entre as concentrações de zinco e de níquel e a temperatura
<i>zngi</i>	Interação entre as concentrações de zinco e de níquel, temperatura e intensidade da corrente
<i>zngt</i>	Interação entre as concentrações de zinco e de níquel, temperatura e tempo
<i>zngti</i>	Interação entre as concentrações de zinco e de níquel, temperatura, tempo e intensidade da corrente
<i>zni</i>	Interação entre as concentrações de zinco e de níquel e a intensidade da corrente
<i>znt</i>	Interação entre as concentrações de zinco e de níquel e o tempo
<i>znti</i>	Interação entre as concentrações de zinco e de níquel, tempo e intensidade da corrente

- zt* Interação entre a concentração de zinco e o tempo
- zti* Interação entre a concentração de zinco, tempo e intensidade da corrente

1. Introdução

1.1 Objetivo da dissertação

O presente estágio que permitiu a realização da seguinte dissertação ocorreu na empresa Retsacoat – Tratamento de Superfícies Metálicas Lda., uma empresa pertencente ao grupo Pecol.

Este teve como objetivo a otimização do rendimento de uma linha de tratamentos eletrolíticos, neste caso, a linha 3700 destinada a proporcionar revestimentos em zinco alcalino e zinco-níquel. A influência dos diversos parâmetros que afetam o resultado da eletrodeposição foi estudada utilizando uma célula de Hull, uma ferramenta essencial para comparação à escala industrial, e que permitiu chegar a uma conclusão de como otimizar o processo.

Antes do início do trabalho experimental relativo ao tema da dissertação, foram determinados o peso e a área de um grande número de peças tratadas na empresa (Anexo F- Produção da Retsacoat), de molde a completar o portfólio de referências disponibilizadas pela empresa.

A seguinte dissertação encontra-se estruturada em 5 capítulos, devidamente distribuídos da forma a seguir descrita.

Capítulo 1. Introdução– É apresentada a empresa em que decorreu o estágio curricular, o objetivo e a estrutura da dissertação realizada. Neste capítulo também está presente um breve resumo acerca dos princípios de eletrólise, suscetibilidade dos metais à corrosão, eletrodeposição de zinco-níquel e zinco alcalino e os processos de revestimento de zinco-níquel e zinco alcalino na empresa Retsacoat.

Capítulo 2. Materiais e métodos– Encontram-se presentes as noções básicas relativa à célula de Hull, o modo de utilização, e os seus principais benefícios face à sua utilização. Está também presente o procedimento experimental a adotar para fazer o estudo a um banho eletrolítico através da célula de Hull.

Capítulo 3. Análise e discussão dos resultados experimentais– São apresentados os resultados obtidos em todos os ensaios efetuados e é feita uma análise crítica dos mesmos.

Capítulo 4. Conclusões e recomendações– Apresentam-se as principais conclusões retiradas a partir dos diferentes ensaios realizados, bem como, recomendações para adotar de modo a otimizar o processo em estudo.

Capítulo 5. Referências bibliográficas– Estão presentes todas as referências usadas para a elaboração deste trabalho.

1.2 Apresentação da empresa [1]

A Pecol localizada na cidade de Águeda, pertencente ao distrito de Aveiro, trata-se de uma empresa que tem vindo a crescer desde 1983, ano da sua fundação.

Esta começou por se dedicar apenas à produção de parafusos para a indústria de ferragens e madeira, mas, ao aumentar a sua capacidade de produção, passou a disputar o mercado europeu no fabrico de peças estampadas a frio, nomeadamente parafusos, porcas e anilhas.

Com o aumento da gama de produtos, surge a necessidade da Pecol – Fábrica de Parafusos, dar origem a três novas empresas, a Pecol – Sistemas de Fixação, SA que se foca na parte comercial do grupo Pecol, a Pecol II – Componentes Industriais (agora com o nome de Pecol Automotive), especialista na estampagem, deformação a frio e roscagem de peças em aço, e a Retsacoat – Tratamento de superfícies Metálicas Lda.

A Retsacoat, empresa fundada em 2001, é especializada em tratamentos térmicos e de superfície. Os tratamentos de superfície destinam-se a tratamentos de superfícies metálicas, realizando-se processos não eletrolíticos patenteados como o DACROMET® e GEOMET® e processos eletrolíticos como o revestimento em Zn e Zn – Ni, possuindo como principais clientes a indústria automóvel, as ferragens e iluminação.

Esta empresa, certificada pela norma NP ISO 9001:2008, possui dois laboratórios de qualidade: um destinado a ensaios e análises de controlo de modo a garantir as características do produto, e o outro destinado ao tratamento de revestimentos protetores.

Neste último o controlo é feito através de análises químicas de teores e viscosidades, destinadas a processos não eletrolíticos, e ensaios utilizando a célula de Hull, destinada ao controlo de banhos dos processos eletrolíticos.

O produto final é posteriormente avaliado pelo seu aspeto, espessura e resistência em ambiente salino.

Os tipos de revestimentos aplicados na Retsacoat encontram-se presentes na Tabela 1. É de notar que nela se encontram presentes os tipos de revestimento possíveis aplicados na Retsacoat, o intervalo de espessuras para cada revestimento, o número de horas a que cada tipo de revestimento consegue apresentar resistência à corrosão do zinco (“branca”) e do ferro (“vermelha”), a verificação da existência ou não de crómio hexavalente e o modo de aplicação do revestimento.

Tabela 1- Tipos de revestimentos aplicados na Retsacoat, espessura, resistência à corrosão (“branca” e “vermelha”), existência (ou não) de crómio hexavalente e modo de aplicação [1].

Revestimento	Espessura (μm)	Corrosão branca (horas)	Corrosão vermelha (horas)	Crómio VI	Modo de aplicação
Geomet Grau A	5 – 8	250	600	Não	Centrifugadora e suspensão
Geomet Grau B	8 – 10	250	1000	Não	Centrifugadora e suspensão
Dacromet Grau A	5 – 7	250	600	Sim	Centrifugadora e suspensão
Dacromet Grau B	8 – 10	250	1000	Sim	Centrifugadora e suspensão
Geoblack	10 – 12	240	800	Não	Centrifugadora e suspensão
Zinco – Níquel	5 – 12	200	1000	Não	Tambor
Zincado Irisado	5 – 10	96	168	Não	Tambor
Zincado Azul	5 – 12	24	72	Não	Tambor
Zincado Amarelo	5 – 12	96	240	Sim	Tambor
Zincado Preto	5 – 12	48	144	Sim	Tambor
Zincado Azul + Selante	8 – 12	96	240	Não	Tambor
Zincado Amarelo + Selante	8 – 12	120	400	Sim	Tambor
Zinco Ferro Negro	5 – 10	96	400	Não	Tambor
Niquelado	5 – 10	–	24	Não	Tambor
Latonado	–	–	24	Não	Tambor

1.3 A corrosão

A corrosão é um processo espontâneo e presente no nosso quotidiano, ocorrendo em diversas áreas como a indústria química, petrolífera e automóvel, trazendo consigo graves consequências, tanto do ponto de vista económico como social [2].

O fenómeno da corrosão é definido como o resultado de uma reação química ou eletroquímica entre a interação de diferentes materiais e o meio envolvente, levando à deterioração dos materiais com a perda de propriedades físicas [3].

Com o objetivo de evitar a corrosão de um material, um dos principais métodos à proteção da corrosão é a utilização de revestimentos protetores, estes obtidos através do tratamento de superfícies.

O tratamento de superfícies consiste num conjunto de processos e métodos físicos e químicos, os quais são aplicados a peças metálicas ou não metálicas, destinado a conferir-lhes determinadas propriedades, tais como, durabilidade, resistência, proteção e aspeto. Estas propriedades dependem não só da sua composição química, como também, da composição física, nomeadamente, a sua estrutura, morfologia e espessura, estas que por sua vez dependem do processo efetuado para a camada revestida.

Os processos de tratamento de superfícies encontram-se distribuídos em quatro grupos distintos: preparação de superfícies, tratamentos de conversão, transformações estruturais e revestimentos metálicos.

Na preparação de superfícies são utilizados métodos físicos, químicos e eletroquímicos de modo a conseguir atingir com êxito as características adequadas dos tratamentos. Os tratamentos de conversão são referentes a uma transformação física e química da camada superficial da peça, podendo ser verificada também a existência de uma mudança na sua estrutura. Face às transformações estruturais, a peça irá sofrer alterações estruturais à superfície.

O revestimento metálico consiste na deposição de um metal sobre a superfície a proteger, com o intuito de o proteger contra a corrosão e melhorar o seu aspeto [4]. Os revestimentos são obtidos através de métodos como a eletrodeposição, galvanização a quente, pulverização térmica, deposição de vapor, entre outros [5].

A eletrodeposição é o processo pelo qual o revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície através de uma corrente elétrica contínua [2]. A corrente elétrica é inserida num sistema eletrolítico com o propósito de originar uma reação nas interfaces eletrodo/solução.

O sistema eletrolítico é formado por uma solução eletrolítica, constituída por um ou mais eletrólitos dissolvidos na água, com dois elétrodos imersos nela.

Um dos elétrodos, o cátodo, é a peça a ser revestida e o ânodo (o outro elétrodo), o material a ser depositado. A estas soluções eletrolíticas dá-se o nome de banhos [6].

Na Figura 1 encontra-se o esquema de um sistema eletrolítico.

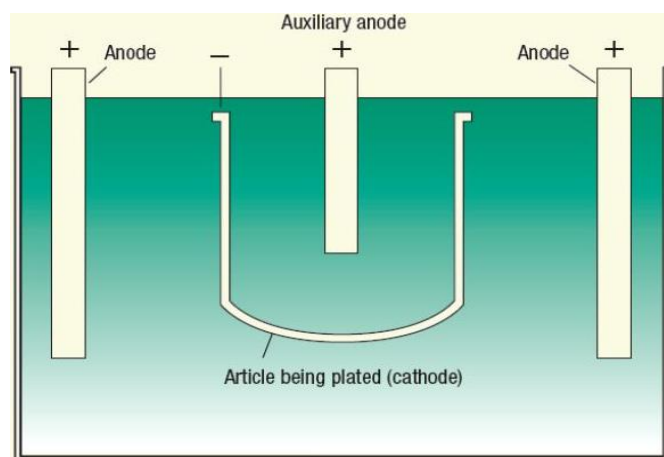


Figura 1- Esquema de um sistema eletrolítico [7].

A passagem de corrente elétrica conduzirá à formação de reações químicas de oxidação e de redução, no qual o metal pode ou não participar. Deste modo irá ocorrer a passagem de elétrões, fazendo com que os iões metálicos contidos no eletrólito se depositem no cátodo, sob a forma de metal [6].

Os revestimentos aplicados por eletrodeposição protegem os metais de diferentes formas, por proteção catódica, por corrosão sacrificial do revestimento ou proteção por barreira, o que implica o impedimento da interação entre o metal e o meio corrosivo [8].

Diversos fatores como a densidade da corrente, agitação, temperatura, agentes complexantes, etc., irão ter influência no tipo de depósito formado. Existem também aditivos que sendo utilizados nas soluções eletrolíticas podem modificar totalmente as características do depósito.

A possibilidade de deposição simultânea de dois ou mais metais a partir de uma solução aquosa é a base para a eletrodeposição de ligas. A liga é definida como o produto resultante da incorporação de um ou mais elementos, metálicos ou não, a um metal, com o objetivo de alterar alguma das suas propriedades ou atribuir-lhe propriedades novas [9].

A percentagem do metal mais nobre da liga aumenta com o aumento da concentração do mesmo no banho, com o decréscimo da densidade na corrente, aumento da temperatura ou aumento da agitação [10].

Resumidamente, a eletrodeposição de ligas envolve três etapas:

- I. **Migração iónica**– Os iões hidratados no eletrólito migram em direção ao cátodo sob influência do potencial aplicado, mas também através de difusão e/ou convecção;
- II. **Transferência de eletrões**– Na área superficial do cátodo, os iões metálicos hidratados entram na dupla camada de difusão, onde as moléculas de água dos iões hidratados são alinhadas pelo campo presente nesta camada. Com isto, sobre a superfície do cátodo, o ião individual é reduzido e adsorvido;
- III. **Incorporação**– Os átomos adsorvidos percorrem os pontos de crescimento no cátodo e são incorporados na rede de crescimento [11].

Portanto, numa célula eletrolítica, perante um eletrodo imerso numa solução, teremos um potencial de equilíbrio que é determinado pela dupla camada elétrica. Quando o potencial que se aplica é negativo, ocorre uma reação catódica que gera uma corrente elétrica, propiciando assim a deposição do metal [6].

Atualmente o processo de eletrodeposição de metais e ligas metálicas possui um elevado interesse económico, pois, é através deste processo que se consegue alterar as características do metal-base, melhorando o aspeto visual e a resistência à corrosão.

Uma outra vantagem incide na otimização do processo de eletrodeposição, que permite a obtenção de eletrodepósitos com mudanças na morfologia, estrutura e composição, melhorando as características do mesmo [12].

1.4 Eletrodeposição em zinco alcalino e zinco-níquel

O zinco, descoberto em 1746, é mais eletronegativo e com maior potencial de oxidação que o ferro, protegendo-o assim da ação atmosférica [13]. Este possui como principal aplicação ser o metal de sacrifício no processo de proteção catódica no aço e ferro, sob a forma de uma camada, podendo ser aplicada por meio de zinco fundido (galvanização por imersão a quente), deposição eletrolítica, pulverização com o metal líquido ou por aquecimento com zinco pulverizado [14].

O banho alcalino de zinco consiste essencialmente na “zincagem de sódio”, formada a partir de óxido de zinco e hidróxido de sódio, podendo conter também diversos agentes complexantes [15]. Assim a diferença entre este e o banho cianídrico (que em tempos foi bastante utilizado), encontra-se na necessidade de o primeiro usar aditivos de forma a produzir uma deposição que preencha os requisitos necessários, como por exemplo, uma apresentação uniforme, não amorfa e com aspeto brilhante. O banho alcalino tem sido alvo de estudo, focando-se nos estágios iniciais do processo de deposição, dado que estes podem influenciar as características do metal.

Estudos anteriormente efetuados por *Chu et al.* [14], acerca da deposição do zinco em substratos de Au, Cu, Cd e Zn a partir de um banho alcalino não cianídrico e na ausência de aditivos, chegaram à conclusão que a formação de ligas com o substrato foi a principal responsável pela aderência ao substrato. *Blinov et al.* [14] estudou a deposição do zinco a partir de banhos alcalinos à base de sulfato de zinco e sulfato de sódio com a adição de um aditivo, concluindo que o eletrólito apresentava alto poder de penetração e os depósitos obtidos uma elevada qualidade.

As condições de operação para a eletrodeposição de zinco em banho alcalino não cianídrico encontram-se listadas na Tabela 2.

Tabela 2- Condições de operação da deposição de zinco em banho alcalino não cianídrico.

Deposição de zinco em banho alcalino não cianídrico	
Zinco (g/L)	10 – 15
Hidróxido de Sódio (g/L)	80 – 150
Temperatura (°C)	18 – 35
Densidade da corrente (A/dm ²)	0,5 – 1,2

A eletrodeposição de ligas de zinco é considerada uma das principais formas de proteção contra a corrosão do aço. Ligas de Zn – Ni, bem como, de Zn – Co e Zn – Fe, fornecem proteção sacrificial ao aço, ou seja, possuem um menor poder de redução do que o aço, sendo sacrificados (em ambientes oxidantes) de modo a protegê-lo [16]. Estas ligas são desenvolvidas com o objetivo de modificar o potencial de corrosão do depósito. Com isto, a liga torna-se mais nobre que o zinco puro e por isso a taxa de corrosão é mais lenta [17].

Dentro destas, a que apresenta uma melhor resistência à corrosão é a liga de Zn – Ni, fornecendo também uma boa inibição à permeação de hidrogénio, que irá evitar a formação de fissuras sobre o substrato metálico. Trata-se da elevada resistência que a liga possui, que faz com que esta seja amplamente usada na indústria automóvel e aeronáutica [18].

A deposição da liga de Zn – Ni ocorre a partir de dois tipos de banhos: ácidos ou alcalinos. O teor de níquel no banho ácido torna-se mais sensível à variação de densidade da corrente, o que leva a que este tipo de revestimento possua uma maior limitação nas suas aplicações.

Por outro lado, os banhos alcalinos operam com uma menor densidade de corrente, conseguindo-se obter revestimentos mais uniformes e com um maior teor de níquel. Este torna-se vantajoso face ao banho ácido, apresentando produtos a um custo inferior e com uma maior resistência à corrosão [19].

As ligas podem ser classificadas de diferentes formas, podendo ser homogéneas ou heterogéneas. Dentro desta classificação, o seu processo de eletrodeposição pode ser classificado de cinco formas distintas: normal, irregular, equilíbrio, anómala ou induzida [10].

Particularmente, a deposição das ligas de Zn-Ni é considerada como uma co-deposição anómala. Este tipo de deposição é caracterizado pela deposição preferencial do metal menos nobre, tratando-se neste caso, do zinco [17]. Estas ligas têm sido sugeridas na literatura como substitutas para as ligas de Cd – Ti, contendo 15 % – 20 % de peso em níquel, evidenciando uma maior resistência à corrosão.

Como já foi referido anteriormente, as propriedades que uma determinada peça possui após a deposição da liga dependem de diversos fatores, entre eles, a composição do eletrólito. Esta pode estar relacionada com a porosidade característica do revestimento, que por sua vez, está relacionada com a fragilização por hidrogénio, ou seja, revestimentos mais porosos permitem o alívio do hidrogénio mais facilmente.

O fenómeno de fragilização por hidrogénio deve-se à perda de ductilidade do material e é decorrente da incorporação e retenção de hidrogénio, levando à criação de tensões internas elevadas. O hidrogénio pode ser introduzido durante o tratamento térmico, lavagem e eletrodeposição, como resultado da reação de proteção catódica ou reações de corrosão [20].

A rutura que se obtém é causada pela adsorção de moléculas de hidrogénio na matriz metálica. Tal rutura pode ocorrer através de um aumento da pressão perto da superfície do material, o que irá provocar bolhas na sua superfície, ou através de um aumento de pressão afastado da superfície, o que levará à formação de fissuras.

Determinados parâmetros associados ao material, como o aumento de dureza, o aumento do teor de carbono ou de determinados elementos da liga e a presença de inclusões no aço, podem alterar a solubilidade do hidrogénio no material, aumentando assim a quantidade de hidrogénio adsorvido durante determinadas etapas, como por exemplo, a decapagem ácida e o banho alcalino [21].

A perda da ductilidade proveniente da fragilização por hidrogénio, pode ser restaurada através de um fenómeno denominado desidrogenação [22]. Define-se desidrogenação como um pós-tratamento realizado com a finalidade de evitar o fenómeno de fragilização por hidrogénio. Este tratamento consiste no aquecimento das peças, provocando um alívio de tensões causadas pelo hidrogénio que ficou retido nelas. O tempo de desidrogenação contempla um intervalo de 2 horas a 24 horas, utilizando temperaturas de 200 °C – 230 °C, dado que a relação entre o tempo e a temperatura depende de fatores como a composição química, a natureza do revestimento a ser aplicado e as etapas realizadas durante o processo [15].

1.4.1 Parâmetros de Eletrodeposição

Durante o processo de eletrodeposição, existem variáveis que podem influenciar o processo, desde o tempo e temperatura (variáveis externas), o material, área superficial, geometria e condição superficial (variáveis do eletrodo), variáveis relacionadas com a solução (aditivos, complexantes, pH, etc.) e por fim, variáveis elétricas (potencial, corrente e quantidade de eletricidade).

A composição do banho e sua acidez, a temperatura e a densidade da corrente são os principais fatores que possuem influência na composição da liga de Zn – Ni e que serão discutidos a seguir.

1.4.1.1 Efeito das condições do banho e sua acidez

A influência da composição do banho sobre o processo de eletrodeposição refere-se à concentração dos metais no banho e o seu efeito sobre a composição no depósito. A liga de Zn – Ni pode ser obtida tanto através de banhos ácidos como de banhos alcalinos, sendo que a acidez necessita de ser ajustada conforme o tipo de banho, pois o Zn e o Ni formam hidróxidos a um pH superior a 6 [12].

A adição de níquel no depósito de zinco aumenta a resistência de corrosão com uma melhoria das propriedades mecânicas [17]. Do exame da Figura 2 pode-se concluir que para a liga manter por exemplo uma percentagem em peso de 10 % de níquel, necessita de manter uma concentração de níquel no banho menor do que 0,8 g/L a uma densidade de corrente de 3 A/dm².

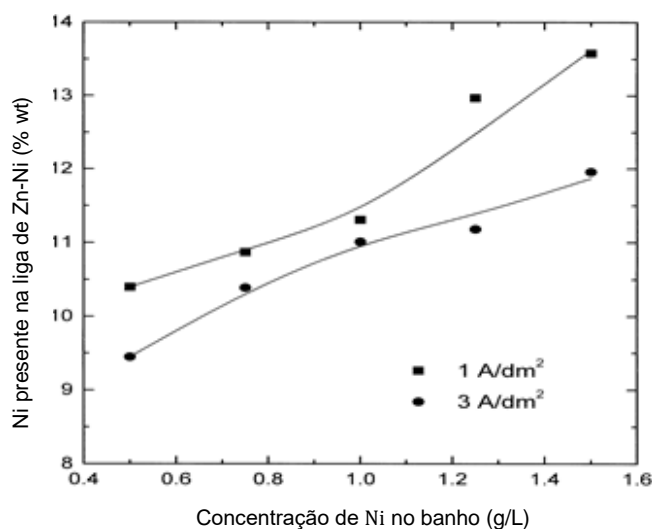


Figura 2- Efeito da concentração de Ni no banho a diferentes densidades e a uma temperatura de 27 °C [15].

Compostos orgânicos ou inorgânicos adicionados ao banho também causam impacto no produto final, e conforme a sua ação, podem ser classificados em agentes tensioativos, agentes complexantes ou aditivos.

Os agentes tensioativos são adicionados ao banho para evitar a aderência de bolhas de hidrogénio ao cátodo (que levariam à formação de depósitos não homogêneos).

Os agentes complexantes presentes no banho levam à formação de depósitos com uma estrutura granular mais fina. Os iões metálicos são depositados em potenciais mais catódicos, ocorrendo a predominância da velocidade de nucleação em relação à velocidade de crescimento e assim, consequentemente, os depósitos resultantes são de granulação mais fina.

Por fim, os aditivos utilizados em soluções eletrolíticas para a deposição dos metais podem modificar profundamente as características dos depósitos. Entre os principais aditivos encontram-se os niveladores, de modo a atenuar as rugosidades presentes no substrato, os abrilhantadores para dar brilho ao depósito e os endurecedores, que possuem a potencialidade de aumentar a dureza dos depósitos [12].

1.4.1.2 Efeito da temperatura

A temperatura de deposição é uma das propriedades mais importantes pois encontra-se diretamente relacionada com a composição, estrutura e propriedades da liga. A Figura que se segue, representa a variação da percentagem em peso de Ni com a temperatura para a sua deposição.

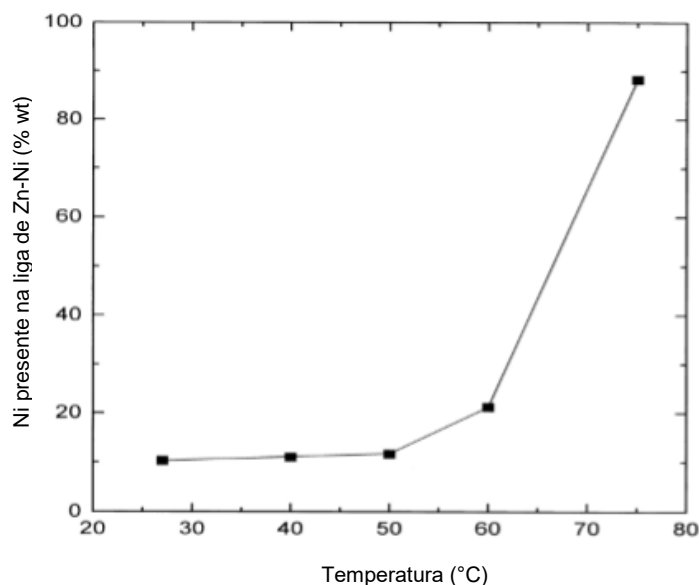


Figura 3- Percentagem em peso de níquel depositado face à variação da temperatura, a uma densidade de corrente de 1 A/dm² [15].

De acordo com a Figura 3 a percentagem de níquel depositado mantém-se constante até à temperatura de 50 °C. O seu aumento leva à formação de uma mudança no revestimento de Zn – Ni, esta causada pela alteração do potencial catódico no processo.

1.4.1.3 Efeito da densidade de corrente

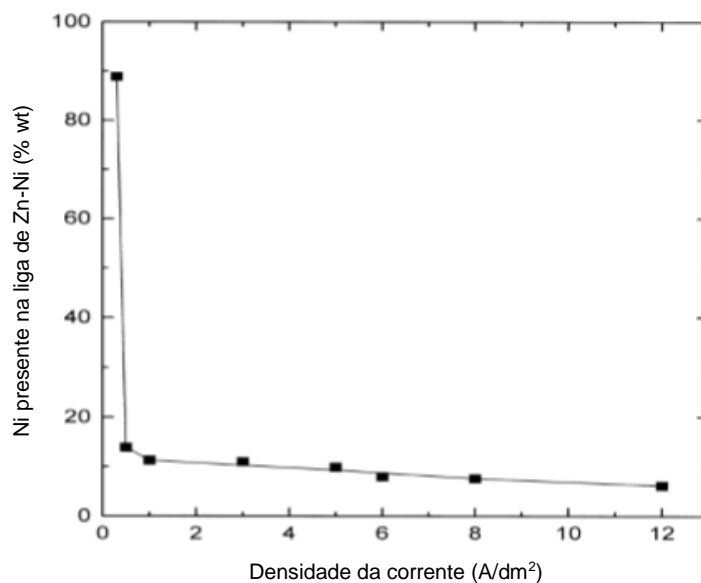


Figura 4- Variação do níquel depositado (% wt) de acordo com a densidade de corrente (A/dm²) [15].

O efeito da densidade da corrente é um dos parâmetros a ter em conta e de acordo com a Figura 4, para uma densidade de corrente de 0,2 A/dm², a deposição de níquel rondará os 90 %, diminuindo drasticamente com o aumento da densidade de corrente. A explicação deve-se ao fato de que quando a densidade de corrente aumenta, o potencial catódico desloca-se para valores mais negativos, no qual a deposição de zinco se torna mais favorável do que a deposição de níquel.

1.5 Processamento

O processo de eletrodeposição envolve uma sequência de etapas para a obtenção do produto final. Destacam-se as etapas de pré-tratamento, revestimento e passivação até à aplicação de selantes.

A linha de zincagem da Retsacoat, denominada de linha 3700, destina-se a tratamentos eletrolíticos de Zn alcalino e Zn – Ni. Nesta linha as peças começam por ser colocadas dentro de um tambor, este com forma hexagonal, que pode ser carregado de forma manual ou automática. Este quando se encontra imerso nas soluções entra em rotação de maneira a que todas as peças no seu interior sejam expostas à eletrodeposição [23]. O esquema de um tambor encontra-se ilustrado na Figura 5.

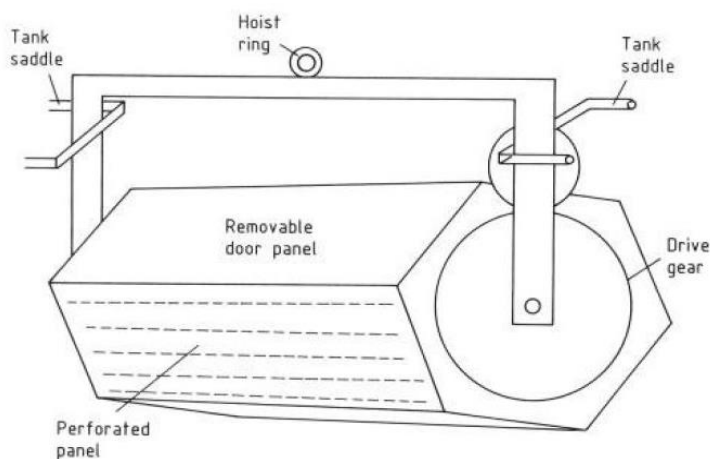


Figura 5- Esquema de um tambor onde as peças são colocadas para posterior eletrozincagem [23].

Na Figura 6 encontra-se representado o fluxograma do processo de eletrodeposição do Zn – Ni.

De notar que o processo de eletrodeposição de zinco alcalino ocorre de forma similar ao que se encontra a seguir ilustrado, diferenciando-se na necessidade de existir uma etapa de ativação nítrica após o banho alcalino. A explicação desta etapa encontra-se aprofundada em 1.5.5. Ativação nítrica.

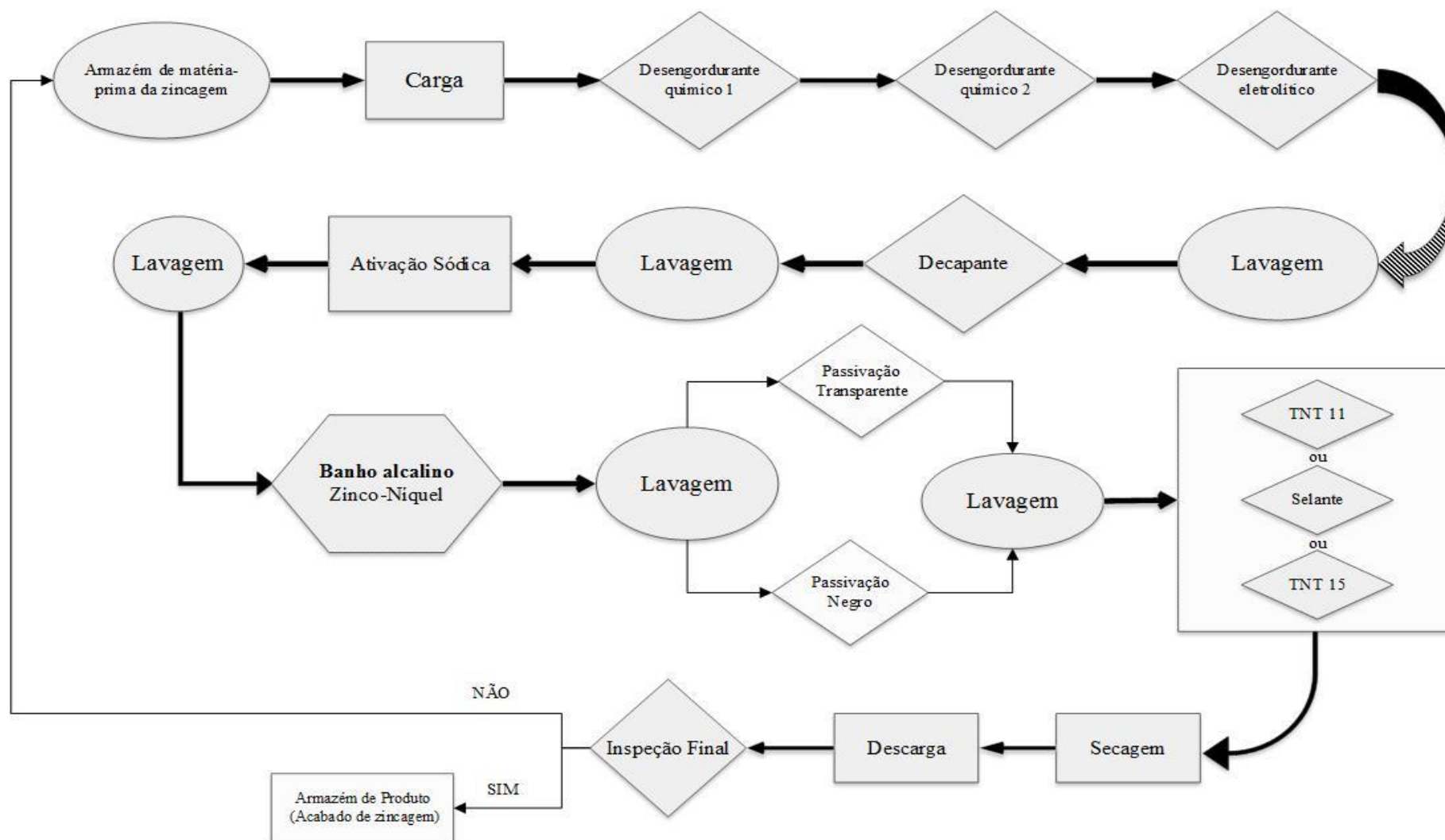


Figura 6- Fluxograma do processo linha de produção 3700: zinco-níquel negro e zinco-níquel transparente [24].

1.5.1 Desengorduramento

Para um produto final com aspeto uniforme é necessária uma correta limpeza antes da colocação do revestimento. Para tal, após a carga do material ser colocada nos tambores da linha, inicia-se uma fase de pré-tratamento, que é composta pelas etapas de desengorduramento e de decapagem.

A etapa preliminar de desengorduramento é obrigatória para a deposição e tem como objetivo eliminar todas as gorduras e óleos que se encontrem presentes na peça. As possíveis contaminações na peça são provenientes do contacto com as mãos, de óleos utilizados para proteção durante o armazenamento e transporte e de óleos usados em outros tipos de operações [25]. Existem três tipos de desengordurantes principais:

- I. Desengordurante químico alcalino
- II. Desengordurante químico ácido
- III. Desengordurante eletrolítico alcalino

I. Desengordurante químico alcalino – Trata-se do processo atualmente mais utilizado, realizado à base de soluções alcalinas juntamente com detergentes e outras substâncias tensioativas e possui como vantagens as diversas possibilidades da sua aplicação. As soluções alcalinas deste processo são menos perigosas, existindo dois tipos de banhos: básicos e fortemente básicos.

A diferença entre estes está no fato de o primeiro possuir um pH igual ou inferior a 10, tornando-se um desengordurante eficiente sem a necessidade de uma adição de inibidores, e no segundo caso, trata-se de um desengordurante que possui um pH superior a 11,5 e por isso, apresenta um ligeiro poder decapante que pode ser atenuado com a presença de um inibidor de ataque. Uma boa solução de desengorduramento deve satisfazer os seguintes critérios:

- ✓ Molhar bem a peça de modo a entrar em contato com toda a sujidade envolvente;
- ✓ Dissolver a sujidade por emulsão ou saponificação;
- ✓ Destacar da peça a sujidade gordurosa e colocá-la em solução;
- ✓ Eliminar a dureza da água para reforçar a ação de desengorduramento.

- II. Desengordurante químico ácido** – Estes são principalmente constituídos por ácido fosfórico, agentes emulsionantes e agentes molhantes. O desengorduramento é efetuado por imersão em tanques de aço inoxidável ou de PVC, sendo que, o tempo de permanência para que o tratamento seja efetuado de forma eficaz irá depender do poder desengordurante da solução a utilizar. Este tipo de banho possui uma dupla ação, a primeira elimina as matérias gordas por emulsão com o auxílio de tensioativos, e a segunda, elimina a camada de óxido natural.
- III. Desengordurante eletrolítico alcalino** – Este tipo de desengordurante é bastante eficaz pois permite uma boa aderência no revestimento à superfície do metal. No entanto dos três tipos de desengorduramento, este é o menos utilizado, devendo-se ao fato de necessitar mais equipamento, o que implica um aumento de custos. As soluções mais utilizadas como desengordurantes eletrolíticos são as de soda cáustica e de carbonato de sódio [26].

Na Figura 7 encontra-se presente um esquema de modo a explicitar o desengorduramento eletrolítico.

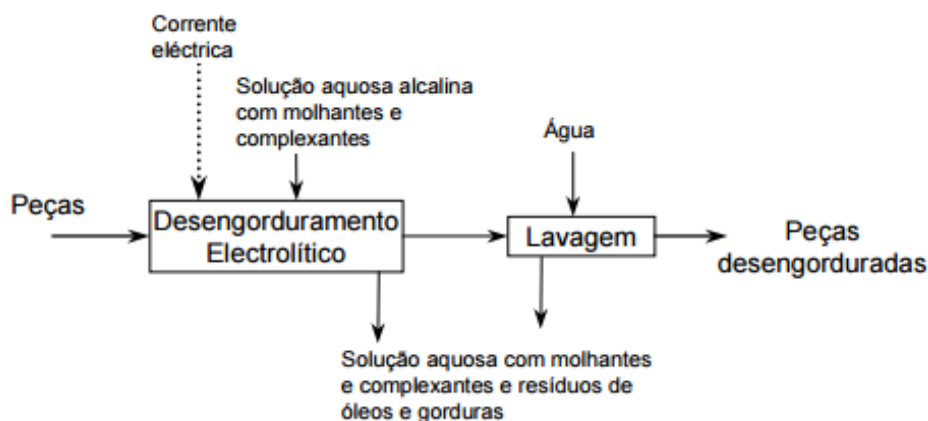


Figura 7- Esquema representativo de um processo de desengorduramento eletrolítico com respectivas entradas e saídas de materiais [4].

Nesta primeira etapa do processo, a linha 3700 possui três tipos de desengordurantes alcalinos, dois químicos e um eletrolítico.

O primeiro desengordurante é denominado de ISOPREP 177, o segundo trata-se do mesmo mas possui uma concentração mais elevada e por fim o desengordurante eletrolítico denominado de METEX 714, com o intuito de eliminar todas as impurezas que ainda se possam manifestar.

O desengordurante eletrolítico é empregado a uma temperatura entre 40 °C e 60 °C após os desengordurantes químicos. Este age com a intenção de formar uma superfície metálica totalmente limpa, o que irá proporcionar uma eletrodeposição isenta de manchas e com boa aderência.

O seu banho utiliza uma solução à base de compostos de cianeto ou sais de sódio. Este pode ser anódico (quando utiliza soluções ácidas) ou catódico (quando utiliza soluções alcalinas) [26].

Para a linha 3700 o desengordurante eletrolítico consiste num desengorduramento alcalino que faz uso da corrente elétrica de forma a melhorar e acelerar o processo de limpeza. Este processo é considerado o mais eficiente, pois, a formação dos gases H_2 e O_2 originados por este banho, irão proporcionar o arrastamento das impurezas que ficaram retidas nas regiões de menor acesso.

1.5.2 Decapagem

Após lavagem ocorre a etapa de decapagem química, que consiste no ataque da superfície metálica, modificando o seu aspeto, através da dissolução do metal no banho. Esta tem o principal intuito de eliminar as camadas de óxido presentes na superfície das peças, para que, a futura camada a depositar se encontre perfeitamente aderente e homogênea [25].

A decapagem pode ser efetuada por via mecânica, via eletroquímica ou por via química, sendo a última, a mais usual. A decapagem química é efetuada com ácido sulfúrico, clorídrico ou nítrico [4].

Na linha em estudo, a decapagem é via HCl e tem como finalidade proporcionar alguma rugosidade à superfície das peças, de forma a melhorar a aderência de revestimentos. No entanto é necessário ter um especial cuidado na reação do ferro com o ácido clorídrico pois levará à formação de hidrogénio, que, apesar de auxiliar na remoção dos óxidos, também irá originar fragilização na peça.

Para reduzir a fragilização da peça, bem como o ataque do ácido ao ferro base, são usados inibidores. Na Tabela 3 estão presentes as condições de operação para o processo de decapagem.

Tabela 3- Condições de operação na etapa de decapagem.

Decapagem	Concentração (g/L)	Tempo de imersão (min)	pH
HCl	25 – 50	15 – 45	1 – 2

Como já foi referido, esta etapa consiste na remoção de óxidos, hidróxidos ou outro tipo de impurezas sólidas ao imergir a peça numa solução ácida. Em cada etapa irá permanecer um pouco de líquido sobre a peça metálica, o que torna crucial a lavagem da peça, evitando deste modo a contaminação dos banhos e o comprometimento do processo de eletrodeposição [25].

1.5.3 Neutralização/ Ativação sódica

Após uma nova lavagem ocorre uma ativação sódica, realizada com soda cáustica, de modo a ajustar os valores ácidos de pH anteriormente obtidos, chegando assim a um pH compreendido com valores entre 8 a 10.

1.5.4 Banho alcalino

O poder de penetração proporcionado pelo banho alcalino refere-se à facilidade de este produzir uma camada de revestimento de espessura uniforme e tal como em todos os processos existentes, é necessário ter em conta as condições necessárias para a formação do produto desejado.

Particularmente neste caso, para além das propriedades do metal base e do eletrodepositado, torna-se também indispensável ter em conta as condições a que se processa a eletrólise, nomeadamente o pH, agitação dos tambores, densidade da corrente e a temperatura ao longo do processo.

No processo de eletrodeposição, a qualidade do acabamento superficial é atribuída a duas propriedades dos banhos, o nivelamento e o abrilhantamento, de modo a eliminar qualquer microirregularidade superficial que se encontre presente e conseguir a obtenção de uma peça mais brilhante.

O banho realizado na linha 3700 trata-se de um banho alcalino que pode ser de dois tipos distintos, Zn – Ni ou Zn alcalino, ambos com um pH que compreende os valores de 12 – 14.

Na eletrodeposição do Zn – Ni, o zinco é adicionado na tina sob a forma de esferas inseridas em cestas de aço e que são seguidamente colocadas em suspensão no banho. O níquel é adicionado ao banho em solução, juntamente com um agente complexante.

1.5.5 Ativação nítrica

Após mais uma lavagem no processo segue-se a etapa de ativação nítrica, que é aplicada apenas no caso de um tratamento em zinco alcalino. Para um maior rendimento do banho é necessária uma imersão numa solução de ácido nítrico, seguida de uma lavagem, antes de o tambor imergir no passivador.

1.5.6 Passivação

Trata-se de outra etapa do processo que se baseia na proteção contra a corrosão de metais. Este fenómeno consiste na perda de reatividade do metal sob diversas condições ambientais, resultando um filme superficial que protege o metal, originando um atraso na oxidação do metal depositado. Esta camada protetora também pode ser denominada de camada passiva e torna-se essencial para aumentar a resistência à “corrosão branca” (corrosão do zinco).

Para esta linha, existem cinco tipos de cor para passivar, dependentes do tipo de revestimento a que a peça se encontra sujeita, bem como, da aplicação do material. A Tabela a seguir descrita enuncia os diferentes tipos de cor de passivação adequadas ao tipo de revestimento.

Tabela 4- Diferentes tipos de cor de passivação utilizados na linha de produção 3700.

Banho alcalino		Cor da passivação	
Zinco alcalino	Azul	Irisado	Preto
Zinco-níquel	Transparente	Negro	

1.5.7 Selagem e Torque'N'Tension

A peça é sujeita novamente a uma nova lavagem e seguidamente passa para a etapa de selagem e/ou agentes *Torque'N'Tension*. Os selantes reagem quimicamente com a camada passiva, selando assim as microfissuras ainda existentes, conferindo, portanto, uma maior impermeabilidade à camada selada.

O *Torque'N'Tension* 11 (TNT 11) e o *Torque'N'Tension* 15 (TNT 15) destinam-se à melhoria das peças em relação ao torque e ao atrito.

Os dois agentes são aplicados num único passo, para todos os revestimentos de zinco e ligas de zinco eletrozincadas, incluindo o zinco-níquel.

As propriedades físicas e as condições de operação para cada um dos agentes são iguais e estas encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5- Propriedades físicas e condições de operação para TNT 11 e TNT 15 [27] [28].

Agente	Aparência	Temperatura (°C)	pH	Tempo (s)	Agitação	Filtração (µm)
TNT 11/ TNT 15	Líquido branco	20 – 28	8,8 – 9,4	25 – 35	Mecânica ou rotação do tambor	Contínua (20 – 50)

1.5.8 Secagem

Por fim segue a etapa de secagem, em que as peças são sujeitas a uma centrifugação a temperaturas compreendidas entre os 100 °C e 150 °C. O tempo de secagem e a velocidade de rotação dependem de produto para produto.

Após a secagem é necessária uma inspeção final à peça, para verificar se cumpre os requisitos necessários, e caso tal não se verifique, é reiniciado o processo de produção novamente.

2. Materiais e métodos

2.1 A célula de Hull

Um eletrólito é uma solução de vários compostos, nos quais cada um irá influenciar as propriedades do eletrodepósito metálico obtido. Gerar um depósito com as características desejadas requer o conhecimento da composição do eletrólito [29].

Antigamente as correções efetuadas nos banhos eram feitas a partir da experiência que ia sendo adquirida e baseando-se em resultados anteriores. Com o correr dos anos surgiu uma forma de controlo analítico, a célula de Hull, que ainda hoje é eficaz.

A deposição obtida numa determinada peça irá depender das condições do banho em relação aos componentes primários, aditivos e impurezas [6].

Para a qualidade de um depósito eletrolítico está implícita a manutenção da composição do eletrólito e a concentração dos abrillantadores dentro de limites conhecidos. As condições de operação, como por exemplo a temperatura, possuem sempre um ponto ótimo, mas estas encontram-se interrelacionadas a outras variáveis de operação, como a densidade da corrente, pH e agitação.

O efeito mais notório na célula de Hull está no facto de ao ser realizado apenas um ensaio, com uma intensidade de corrente constante, a resposta ser equivalente a inúmeros ensaios com diversas densidades de corrente. É possível então determinar a densidade de corrente ótima para um determinado banho, a zona em que existe a ocorrência de aspetos indesejados, a melhor temperatura e pH de operação, a concentração ótima de determinados aditivos, a influência de inúmeras impurezas e a eficiência de purificadores.

A célula de Hull (Figura 8) consiste num recipiente de policloreto de vinilo (PVC) de base trapezoidal com uma capacidade de 250 mL, 267 mL ou 1000 mL. Os ânodos a inserir na célula de Hull necessitam de ser de latão polido, aço ou cobre e os cátodos devem ser apropriados ao eletrólito que se pretende testar, colocando-se junto à parede da célula e possuindo um comprimento de 100 mm e uma altura acima do nível do banho. São então submetidos ao domínio de uma intensidade de corrente determinada e regulável.

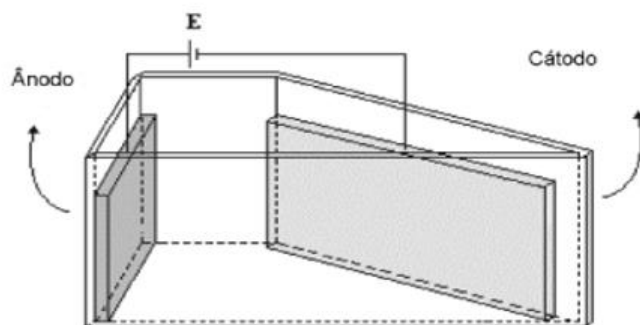


Figura 8- Diagrama esquemático da célula de Hull [30].

Os ensaios na célula de Hull foram desenvolvidos com o objetivo de avaliar o intervalo de densidades de corrente que promove a formação de melhores eletrodepósitos. Para tal *Hull* [30] desenvolveu uma função logarítmica (1) que permite a determinação das densidades de corrente que atingem cada região do cátodo para uma determinada corrente aplicada.

$$D = 100i (5,102 - 5,24 \log L) \quad [30] \quad (1)$$

Nesta expressão D refere-se à densidade da corrente em A/m^2 , i a corrente total aplicada em Amperes e L o comprimento ao longo do painel de eletrodeposição em cm.

Foi através desta função que surgiu a criação de escalas que ao serem colocadas sobre as chapas após estas serem eletrodepositadas, conseguem fornecer as densidades de corrente para as diferentes regiões.

O teste na célula de Hull é bastante sensível a variações na composição do eletrólito, variações na concentração de aditivos, tais como abrillantadores, alterações na temperatura e pH e presença de impurezas.

Uma composição ideal é obtida ao apresentar um depósito uniforme e brilhante [31]. Para que tal ocorra o ânodo necessita de possuir um comprimento a variar os 64 mm – 85 mm e encontrar-se junto à parede da célula, sendo que a altura deste deve superar o nível do banho, para que o contato elétrico seja facilmente conectado. Deve-se utilizar sempre o mesmo ânodo, de modo a eliminar a influência de diferentes materiais anódicos no resultado da análise e este deve ser previamente tratado com um banho de decapagem para purificação e ativação.

2.2 Procedimento experimental [24]

O estudo de um banho de Zn – Ni ou zinco alcalino requer um conjunto de procedimentos a realizar e que antecedem a célula de Hull. Deste modo torna-se necessário analisar a concentração de zinco, níquel e hidróxido de sódio presentes no banho. O procedimento para a análise deles encontra-se enunciado a seguir.

▪ **Análise da concentração de zinco e de níquel**

Realizada por titulação complexométrica com EDTA, tamponizada a pH = 10. Para uma amostra de 2 mL de solução de banho e de EDTA 0,1000 M a concentração de Zn pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$[\text{Zn}] \text{ (g/L)} = V_{\text{gasto}} \times 3,27 \quad (2)$$

Como alternativa à titulação o valor de zinco no banho pode ser medido através de raios-X, o que por ser um procedimento mais rápido, torna este tipo de análise a mais usual. Relativamente à concentração de Ni, esta é determinada apenas através de raios-X.

▪ **Análise da concentração de hidróxido de sódio**

Para uma amostra de 5 mL de solução do banho, adicionar 10 mL de BaCl₂ 20 % e 100 mL de água destilada. Usar como titulante H₂SO₄ 1,0 N e fenolftaleína como indicador, obtendo um ponto de viragem de cor-de-rosa a branco.

A concentração de hidróxido de sódio pode ser calculada da seguinte forma:

$$[\text{NaOH}] \text{ (g/L)} = V_{\text{gasto}} \times 8 \quad (3)$$

Após a determinação das concentrações anteriormente enunciadas é possível proceder ao ensaio na célula de Hull. Este ensaio e as respetivas condições de operação dependerão do tipo de banho em questão.

A Tabela 6 resume as condições necessárias para o uso da célula de Hull em banhos específicos.

Tabela 6- Informações sobre a célula de Hull para cada tipo de banho [24].

Banho	Ânodo	Cátodo	Intensidade da corrente (A)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Zn Ácido	Chapa de Ferro	Chapa de Ferro	1	35	10
Zn – Ni	Chapa de Ferro	Chapa de Ferro	1	25	15
Zn Alcalino	Chapa de Zinco	Chapa de Ferro	1	25	10
Níquel	Chapa de Níquel	Chapa de Latão	1	60	10
Latão	Chapa de Latão	Chapa de Latão	0,5	50	3
Cobre	Cobre	Chapa Niquelada de Ferro	1,5	60	10

Para a realização de um ensaio na célula de Hull para banhos de zinco-níquel ou zinco alcalino às condições acima referidas, o procedimento a tomar encontra-se a seguir descrito.

▪ **Realização do ensaio na célula de Hull**

- ✓ Limpar bem a célula de Hull com água e detergente antes de se proceder à realização do ensaio;
- ✓ Passar pela célula um pouco do banho que vai ser analisado e descartar;
- ✓ Aquecer 300 mL do banho à temperatura necessária para o ensaio (25 °C neste caso);
- ✓ Decapar bem uma chapa de ferro zincada numa solução de HCl e passar por água corrente;
- ✓ Colocar o banho a analisar dentro da célula de Hull;

- ✓ Colocar o cátodo e o ânodo na respetiva zona da célula de Hull e prender cada um com o cabo correspondente do retificador;
- ✓ Ligar o retificador com a intensidade de corrente desejada, 1 A;
- ✓ Ao mesmo tempo ligar o cronómetro e deixar o cátodo a eletrodepositar durante o tempo estipulado;
- ✓ Assim que o tempo terminar desligar imediatamente o retificador, retirar o cátodo, passá-lo por água corrente e deixar secar;
- ✓ Retirar o ânodo passando-o de seguida por água e deixar secar;
- ✓ Lavar e secar a célula de Hull.

Após a chapa se encontrar totalmente seca é necessário marcar os pontos referentes às diferentes densidades de corrente.

Estes são marcados com o auxílio de uma escala que ao ser colocada sobre a chapa eletrodepositada, permite obter uma relação direta da intensidade de corrente aplicada com as densidades de corrente em estudo. Tratando-se de um banho de zinco-níquel são marcados os pontos para as regiões A (4 A/dm^2), B (2 A/dm^2), C (1 A/dm^2) e D ($0,5 \text{ A/dm}^2$).

Dos quatro pontos marcados, a região desejada pela empresa é a C, correspondente a uma densidade de corrente de 1 A/dm^2 .

Quando se trata das condições de operação da empresa, a espessura da camada obtida para esse ponto multiplicada por 4, irá fornecer indicação da espessura por hora.

Face ao banho de zinco alcalino apenas são marcados os pontos para as regiões A (4 A/dm^2), B (2 A/dm^2) e C ($0,5 \text{ A/dm}^2$), sendo a razão entre A e C, a região considerada ótima pela empresa.

3. Análise e discussão dos resultados experimentais

3.1 Realização de ensaios – Banho de zinco-níquel

O banho de Zn – Ni por se encontrar cada vez mais utilizado na indústria foi o primeiro a ser submetido a ensaios.

Este possui parâmetros em que o seu ajuste é crucial de modo a obter uma deposição eficaz. Os principais parâmetros a ajustar no banho de zinco-níquel são a temperatura, intensidade da corrente e tempo de eletrodeposição.

3.1.1 Primeira fase de ensaios

Assim numa primeira fase, a partir das condições ótimas fornecidas para o banho de zinco-níquel, procedeu-se à realização de ensaios nos quais havia variação no valor dos parâmetros mencionados acima.

Para tal foi necessário proceder à elaboração de um planeamento fatorial a dois níveis e assim examinar que fatores são realmente importantes para o resultado final.

O planeamento fatorial apresenta vantagens em relação a métodos mais clássicos. Neste método, os fatores em estudo são simultaneamente variados, e não um a um, permitindo deste modo observar as interações envolvidas nos fatores analisados [32].

O número de ensaios a elaborar é determinado por 2^k sendo que k se refere ao número de fatores. A primeira fase de ensaios encontra-se perante 2 níveis quantitativos e 3 fatores, o que perfaz um total de 8 ensaios iniciais. A representação destes é dada como um cubo, como se pode verificar pela Figura a seguir.

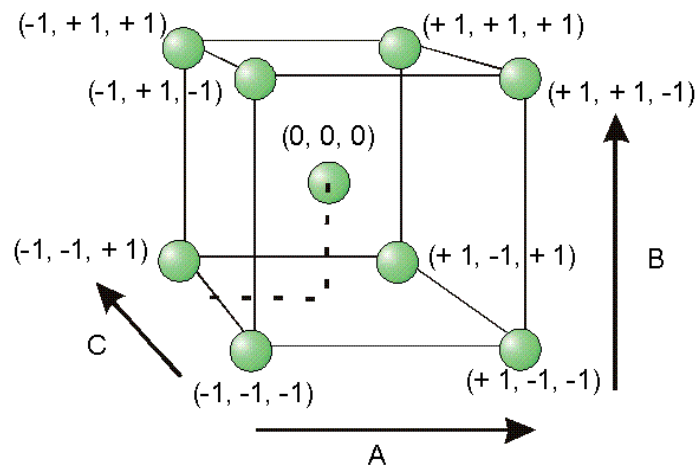


Figura 9- Representação esquemática para um planejamento 2^3 [35].

Para os ensaios em questão, o fator A é referente ao tempo de eletrodeposição (t), o fator B à temperatura a que se encontra o banho (g) e o fator C a intensidade da corrente (i). A cada fator são designados dois níveis, um nível inferior ($-$) e um nível superior ($+$).

O planejamento fatorial trata-se de uma série de testes nos quais se induzem mudanças ou estímulos nas variáveis de entrada do processo, de tal modo que seja possível observar e identificar os efeitos nas respostas ou variáveis de saída. As técnicas de planejamento possuem como fundamento a obtenção de uma melhoria de características de qualidade dos produtos ou processos, bem como, otimizar o uso de recursos da empresa [34]. Deste modo, as Tabelas 7 e 8 apresentam a matriz de planejamento fatorial e o intervalo de valores a que os fatores em estudo se encontram, respetivamente.

Tabela 7- Matriz de planejamento fatorial, para a primeira fase de ensaios do banho de Zn-Ni.

Ensaio	g	t	i
1	$-$	$-$	$-$
2	$+$	$-$	$-$
3	$-$	$+$	$-$
4	$+$	$+$	$-$
5	$-$	$-$	$+$
6	$+$	$-$	$+$
7	$-$	$+$	$+$
8	$+$	$+$	$+$

Tabela 8- Valores a que os fatores se encontram compreendidos, para a realização da primeira fase de ensaios.

<i>Fator</i>	<i>Nível</i>	
	-1	+1
Tempo (min)	13	17
Temperatura (°C)	22	26
Intensidade da corrente (A)	0,9	1,1

Após a escolha dos parâmetros em estudo e respectivos valores foi necessário retirar do processo de produção aproximadamente 3 L do banho de zinco-níquel. De referir que todos os ensaios desta etapa foram realizados com o mesmo banho, de maneira a não existirem variações nas concentrações de zinco e níquel, bem como no pH.

As concentrações de zinco e de níquel foram determinadas através de raios-X e a concentração de NaOH através de uma titulação, conforme descrito no subcapítulo 2.2 Procedimento experimental. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9- Valores obtidos para as concentrações de zinco, níquel e hidróxido de sódio.

<i>Concentrações presentes no banho de Zn – Ni</i>	
[Zn] (g/L)	10,16
[Ni] (g/L)	1,95
[NaOH] (g/L)	133,60

Assim com a determinação destes e após se verificar se é necessário algum ajuste quanto ao valor obtido, foi possível prosseguir para o ensaio na célula de Hull.

A deposição de uma camada no cátodo irá permitir que através de raios-X seja possível obter dois tipos de resposta: a resposta um (y1), referente à espessura da camada de zinco-níquel depositada, em μm , e a resposta dois (y2), referente à percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel (Tabelas 10 e 11).

Tabela 10- Resultados obtidos para a espessura da camada de Zn-Ni depositada, na primeira fase de ensaios.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Intensidade da corrente (A)	Espessura de ZnNi (µm)			
				4 A/dm ²	2 A/dm ²	1 A/dm ²	0,5 A/dm ²
1	22	13	0,9	4,90	2,97	2,08	1,48
2	26	13	0,9	5,76	3,38	2,47	1,70
3	22	17	0,9	5,93	3,78	2,36	1,65
4	26	17	0,9	6,25	4,34	2,34	1,73
5	22	13	1,1	6,85	4,02	2,59	2,02
6	26	13	1,1	7,46	4,62	3,09	1,90
7	22	17	1,1	9,17	5,65	3,56	2,57
8	26	17	1,1	7,69	5,11	3,21	2,34

Tabela 11- Resultados obtidos para a percentagem em peso de níquel na liga, na primeira fase de ensaios.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Intensidade da corrente (A)	Ni na liga (% wt)			
				4 A/dm ²	2 A/dm ²	1 A/dm ²	0,5 A/dm ²
1	22	13	0,9	13,80	15,10	17,20	17,70
2	26	13	0,9	13,90	14,80	16,00	14,00
3	22	17	0,9	14,40	14,50	17,60	17,50
4	26	17	0,9	13,20	14,70	14,10	13,60
5	22	13	1,1	14,21	14,50	14,20	12,80
6	26	13	1,1	13,70	13,60	14,30	17,00
7	22	17	1,1	13,70	13,40	14,70	16,00
8	26	17	1,1	14,20	14,40	14,60	14,20

Para a análise e estudo dos resultados obtidos recorreu-se ao método de Yates, um método prático que permite obter uma estimativa dos principais efeitos e interações para fatores com dois níveis.

Este método possui como regra básica a soma e subtração de pares adjacentes [33]. As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados obtidos a partir do método de Yates acerca do tipo de resposta 1 e 2, respetivamente.

De referir que os valores a seguir apresentados advêm apenas de uma densidade de corrente de 1 A/dm², dado que esta é a região considerada ótima pela empresa.

No entanto o estudo também incidiu nas restantes densidades de corrente, sendo que os resultados obtidos se encontram no Anexo B– Resultados obtidos para as diferentes densidades de corrente relativamente ao banho de zinco-níquel.

Tabela 12- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1).

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	2,08	4,55	9,25	21,7	8	2,71
<i>g</i>	2,47	4,70	12,50	0,52	4	0,13
<i>t</i>	2,36	5,68	0,37	1,24	4	0,31
<i>tg</i>	2,34	6,77	0,15	-1,26	4	-0,32
<i>i</i>	2,59	0,39	0,15	3,20	4	0,80
<i>gi</i>	3,09	-0,02	1,09	-0,22	4	-0,06
<i>ti</i>	3,56	0,50	-0,41	0,94	4	0,24
<i>gti</i>	3,21	-0,35	-0,85	-0,44	4	-0,11

Tabela 13- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 2 (y2).

Efeito	(y2)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	17,20	33,20	64,90	122,70	8	15,34
<i>g</i>	16,00	31,70	57,80	-4,70	4	-1,18
<i>t</i>	17,60	28,5	-4,70	-0,70	4	-0,18
<i>gt</i>	14,10	29,30	0,00	-2,50	4	-0,63
<i>i</i>	14,20	-1,20	-1,50	-7,10	4	-1,78
<i>gi</i>	14,30	-3,50	0,80	4,70	4	1,18
<i>ti</i>	14,70	0,10	-2,30	2,30	4	0,57
<i>gti</i>	14,60	-0,10	-0,20	2,10	4	0,53

A (1), (2) e (3) é dado o nome de contrastes, e dado que para esta primeira fase apenas foram usados três fatores, será o valor do contraste (3) que irá permitir o cálculo da estimativa dos principais efeitos. A estimativa é obtida de acordo com a equação 4.

$$Estimativa = \frac{\text{contraste (3)}}{2^{k-1} \times r} \quad [33] \quad (4)$$

Em que k é referente ao número de fatores e r ao número de repetições em causa para cada efeito.

É através da estimativa dos efeitos principais e de suas interações, que se torna possível retirar algumas conclusões.

Face à espessura da camada de zinco-níquel depositada, é possível verificar que o aumento do tempo permite obter um aumento na resposta, e o mesmo acontece com o aumento da temperatura e da intensidade da corrente. Esta última permite obter um aumento na resposta de 0,8.

Relacionando os fatores em estudo, apenas a interação do tempo com a intensidade da corrente aplicada, traduzem uma resposta positiva, pelo que, a interação dos três fatores irá levar a uma redução da resposta em 0,1.

Os valores obtidos através dos ensaios, acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga, permitem concluir que o efeito do tempo, da temperatura e da intensidade da corrente traduzem uma resposta negativa face ao seu aumento. No entanto a interação entre os três fatores origina um aumento na resposta de 0,5.

Por fim torna-se essencial recorrer a uma ilustração gráfica, de modo a verificar qual o impacto que os efeitos irão causar (Figuras 10 e 11).

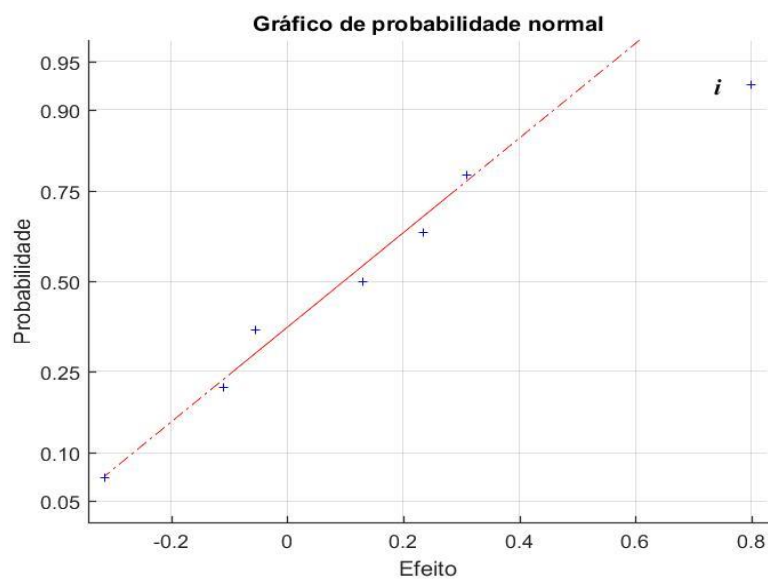


Figura 10- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

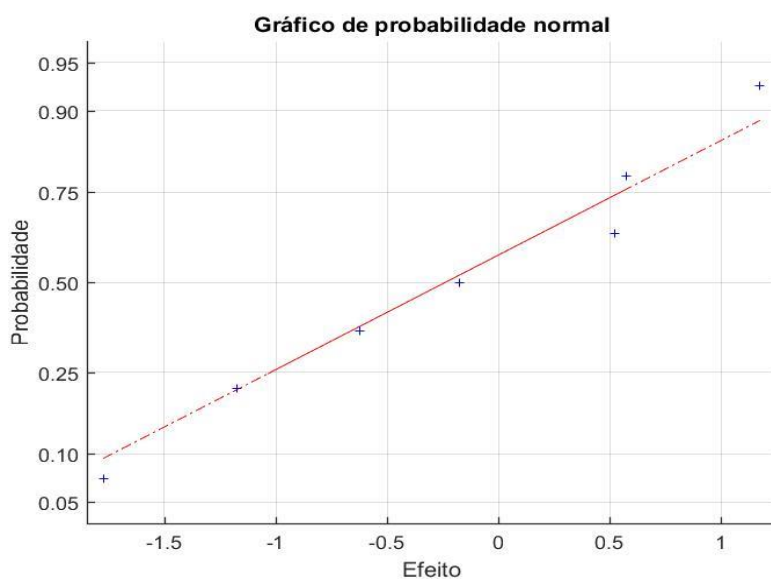


Figura 11- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

Os efeitos não significativos apresentam uma distribuição normal e por isso a sua representação nestes gráficos é aproximadamente uma linha reta. Os fatores com um efeito significativo na resposta, estarão, portanto, mais ou menos afastados da reta.

Relativamente à primeira Figura apresentada, é possível verificar que o último ponto se encontra significativamente distanciado da reta, sendo, portanto, significativo no processo

em estudo. Este ponto corresponde à intensidade de corrente aplicada no processo de eletrodeposição.

Na segunda Figura, referente à percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, não se encontra qualquer impacto significativo em relação aos efeitos obtidos.

3.1.2 Segunda fase de ensaios

Dado que os resultados obtidos anteriormente foram pouco satisfatórios, ocorreu a necessidade de realizar uma segunda fase de ensaios de modo a verificar qual o parâmetro que terá uma maior significância nas respostas obtidas.

Deste modo, foram considerados 5 fatores, cada um deles apenas com dois níveis quantitativos. Os 5 fatores a colocar em prática foram a temperatura do banho (g), o tempo de eletrodeposição (t), a intensidade da corrente aplicada para a realização do ensaio (i), a concentração de zinco (z) e a concentração de níquel no banho (n).

Sabendo as condições consideradas ótimas para o ensaio da célula de Hull, bem como, a gama de concentrações desejadas para o zinco e níquel no banho, neste caso 8,00 g/L – 10,00 g/L e \cong 2,00 g/L respetivamente, foram então estabelecidos dois níveis para cada fator, um inferior (–) e um superior (+). A seguinte Tabela possui os fatores estabelecidos e respetivos níveis em estudo.

Tabela 14- Valores a que os fatores se encontram compreendidos, para a realização da segunda fase de ensaios.

<i>Fator</i>	<i>Nível</i>	
	–1	+1
[Zn] (g/L)	6,00	12,00
[Ni] (g/L)	1,84	2,15
Temperatura (°C)	22	26
Tempo (min)	13	17
Intensidade da corrente (A)	0,9	1,1

Assim para a realização dos 32 ensaios foram retirados 10 L de banho do processo de eletrozincagem. Da solução de banho foi retirada uma amostra de modo a determinar através

de raios-X, as concentrações de zinco e de níquel presentes, bem como, a concentração de hidróxido de sódio, por titulação, cujos resultados se apresentam na Tabela 15.

Tabela 15- Valores obtidos para as concentrações de zinco, níquel e hidróxido de sódio.

<i>Concentrações presentes no banho de Zn – Ni</i>	
[Zn] (g/L)	9,05
[Ni] (g/L)	1,84
[NaOH] (g/L)	144,80

No entanto é perceptível que as concentrações dos fatores zinco e níquel em estudo não se encontram em nenhum dos níveis escolhidos. Para tal foi necessário tornar 5 L do banho mais concentrado em zinco e o restante mais diluído. A solução de zinco concentrado foi sujeita a raios-X de modo a ser determinada a concentração exata existente. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16- Concentrações obtidas no zinco concentrado.

<i>Zinco concentrado</i>	
[Zn] (g/L)	32,72
[Ni] (g/L)	0,49

Deste modo foi possível chegar a uma concentração de 12,00 g/L e ao fazer diluição a metade do banho atingiu-se a concentração de 6,00 g/L (valores desejados para a realização dos ensaios). A estas duas soluções procedeu-se às respetivas divisões de modo a ajustar também os valores de níquel, este que tem a seguinte relação:

$$10 \text{ mL/L de } 717 \text{ Ni} \rightarrow 1 \text{ g/L} \quad (5)$$

Ou seja, por cada grama em um litro que se pretenda acrescentar ao banho em questão, é necessário adicionar 10 mL do aditivo (717 Ni) à solução.

Após chegar aos quatro valores pretendidos das concentrações em estudo, e adicionar soda cáustica ao banho, de modo a manter a sua concentração igual à anteriormente enunciada, já se torna possível proceder aos ensaios na célula de Hull.

Do mesmo modo que a etapa anterior, foi elaborado o planeamento fatorial desta segunda fase de ensaios, sendo que o resultado final obtido através do método de Yates encontra-se na Tabela 17. Todas as Tabelas auxiliares que permitiram a obtenção desta, encontram-se no Anexo A– Tabelas auxiliares dos resultados experimentais.

Tabela 17- Estimativas obtidas para os efeitos, em relação às duas respostas possíveis, para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

Efeito	Estimativa (y1)	Estimativa (y2)	Efeito	Estimativa (y1)	Estimativa (y2)
<i>Média_r</i>	2,91	15,63	<i>zng</i>	0,06	−0,04
<i>z</i>	0,14	−2,79	<i>znt</i>	0,06	0,48
<i>n</i>	0,06	0,51	<i>zni</i>	−0,08	0,19
<i>g</i>	0,09	0,14	<i>zgt</i>	−0,04	0,11
<i>t</i>	0,57	−0,62	<i>zgi</i>	−0,06	−0,13
<i>i</i>	0,50	−0,56	<i>zti</i>	−0,08	0,49
<i>zn</i>	−0,08	0,71	<i>ngt</i>	$5,55 \times 10^{-17}$	0,06
<i>zg</i>	−0,16	−0,17	<i>ngi</i>	0,11	0,02
<i>zt</i>	−0,21	0,08	<i>nti</i>	−0,03	−0,11
<i>zi</i>	0,11	−0,01	<i>gti</i>	−0,07	0,04
<i>ng</i>	−0,12	0,33	<i>zngt</i>	0,23	0,33
<i>nt</i>	0,08	0,73	<i>zngi</i>	0,21	0,34
<i>ni</i>	−0,06	0,59	<i>znti</i>	$−0,30 \times 10^{-2}$	−0,46
<i>gt</i>	0,16	0,28	<i>zgti</i>	−0,12	0,27
<i>gi</i>	−0,13	0,39	<i>ngti</i>	−0,05	0,02
<i>ti</i>	$−8,60 \times 10^{-2}$	$−9,40 \times 10^{-2}$	<i>zngti</i>	0,18	−0,31

Assim acerca da primeira resposta (espessura da camada de zinco-níquel depositada), é possível verificar que o aumento de cada um dos efeitos principais irá originar um aumento na resposta.

Tal não se verifica com os resultados obtidos face à segunda resposta (percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel), apenas o aumento da temperatura e o aumento da concentração de níquel irão originar um aumento na resposta.

O aumento da concentração de zinco irá dirigir a uma diminuição significativa ($-2,79$) da resposta, o que se tornava expectável, dado que aumentando a concentração de zinco no banho, a percentagem em peso de zinco depositado na liga de zinco-níquel sobre o substrato também irá aumentar.

A interação entre os efeitos não traduz em aumentos nem diminuições que se tornem significativas face às respostas possíveis, sendo que a resposta da espessura da camada de zinco-níquel depositada aumenta $0,18$ face à interação dos 5 fatores em estudo.

A avaliação de qual dos efeitos apresenta um maior impacto face às respostas obtidas, é realizada através de um gráfico de probabilidade normal (Figuras 12 e 13).

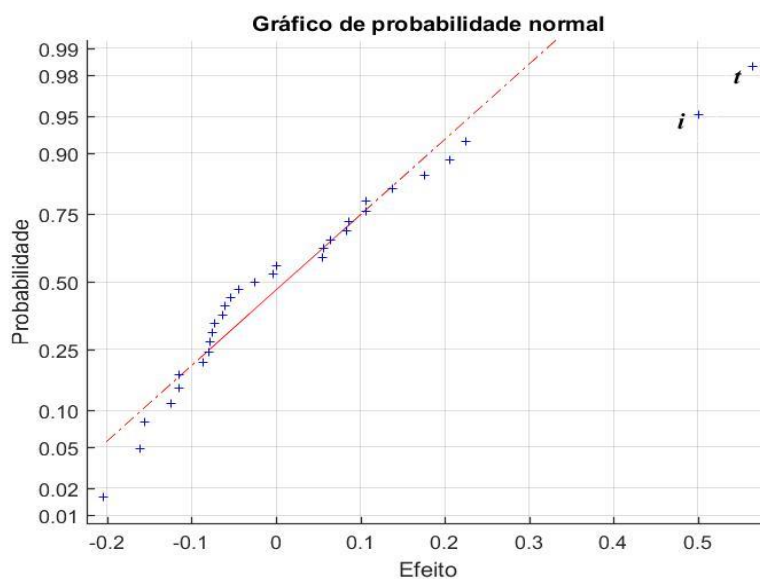


Figura 12- Significância dos efeitos em relação à espessura da camada de zinco-níquel depositada, para uma densidade de corrente de 1 A/dm^2 .

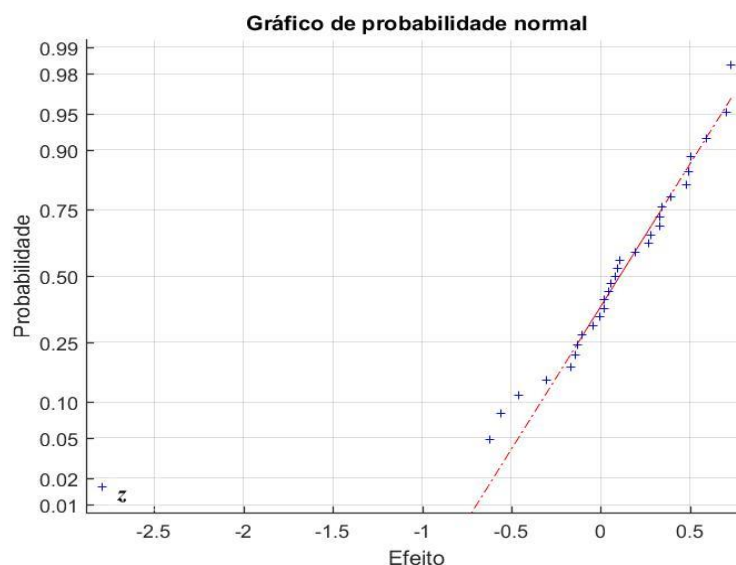


Figura 13- Significância dos efeitos em relação à percentagem em peso de Ni presente na liga, para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

A partir da Figura 12 torna-se possível verificar que existem dois efeitos que se tornam significativos. Assim a espessura da camada a depositar irá depender essencialmente de dois fatores: o tempo de eletrodeposição e a intensidade da corrente.

Relativamente à Figura 13, verifica-se que o único efeito que possui influência na percentagem em peso de níquel presente na liga depositada, é a concentração de zinco. O aumento da concentração de zinco conduzirá a um impacto negativo face à resposta em estudo.

Todos os ensaios realizados foram fotografados de modo a verificar o aspeto que apresentariam após a eletrodeposição na célula de Hull. Deste modo é possível verificar se a célula apresenta zonas queimadas ou amorfas perante os fatores em avaliação.

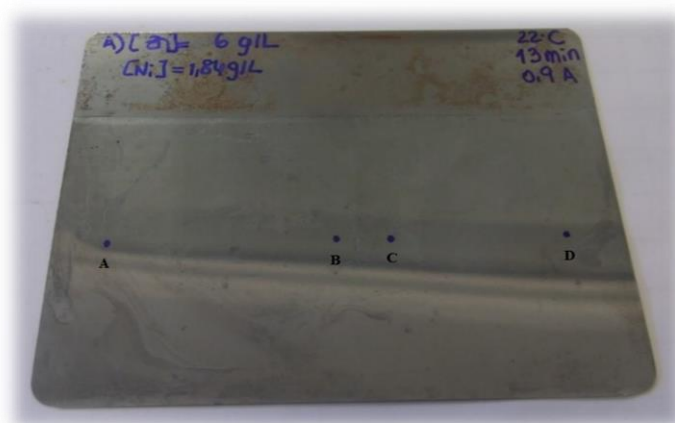


Figura 14– Aspeto que a chapa apresenta após eletrodeposição na célula de Hull.

De acordo com a Figura 14 é possível verificar que a uma concentração de zinco de 6,00 g/L e com os restantes fatores em estudo nos seus níveis inferiores, não existem zonas queimadas nem amorfas. Uma concentração de zinco mais elevada irá originar uma chapa praticamente toda amorfa, enquanto que, uma concentração de níquel mais elevada irá provocar zonas queimadas. Tal pode ser verificado no Anexo E- Figuras essenciais no processo de eletrodeposição.

Assim torna-se possível concluir que para existir uma maior percentagem em peso de níquel na liga de zinco-níquel, basta diminuir a concentração de zinco à habitualmente usada pela empresa, que mesmo assim o aspeto obtido não irá apresentar qualquer irregularidade.

A continuação do estudo irá agora focar-se na resposta face à espessura da camada de zinco-níquel depositada, dado que existiram dois fatores significativos no processo.

3.1.3 Terceira fase de ensaios

Numa terceira fase de ensaios foram atribuídos três níveis a cada fator de modo a abranger um maior intervalo de valores, em que os fatores estudados foram o tempo de eletrodeposição (t) e a intensidade da corrente (i).

As Tabelas 18 e 19 apresentam os valores atribuídos para os níveis de cada fator e as condições de operação presentes no banho em estudo, respetivamente. Esta última apresenta os valores já obtidos através de raios-X e a concentração de hidróxido de sódio obtida por titulação.

Tabela 18- Níveis atribuídos aos fatores em estudo, para a terceira fase de ensaios.

<i>Fator</i>	<i>Nível</i>		
	-1	0	+1
Tempo (min)	11	15	19
Intensidade da corrente (A)	1,3	1,5	1,7

Tabela 19- Condições de operação para a realização da terceira etapa de ensaios.

<i>Condições de operação</i>	
[Zn] (g/L)	8,95
[Ni] (g/L)	1,79
[NaOH] (g/L)	139,20
Temperatura (°C)	25

Para um planejamento de dois fatores, as alíquotas de 300 mL retiradas do banho com as condições acima referidas, foram submetidas a ensaios na célula de Hull com os diferentes níveis atribuídos para cada fator em estudo. A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos para a espessura da camada de Zn – Ni depositada (y_1).

Tabela 20- Resultados obtidos para a espessura da camada de Zn-Ni depositada, a uma densidade de corrente de 1 A/dm².

Ensaio	(t)	(i)	(y_1)
1	11	1,3	2,09
2	15	1,3	3,11
3	19	1,3	4,09
4	11	1,5	2,72
5	15	1,5	3,33
6	19	1,5	4,40
7	11	1,7	2,75
8	15	1,7	3,48
9	19	1,7	5,49

Tratando-se de fatores com três níveis são necessárias (3^2) nove experiências. O estudo dos resultados obtidos foi realizado através de análise de variância (ANOVA), com um nível de significância (α) de 5%.

A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos da análise de variância. De notar que no Anexo D– Exemplos de cálculo, se encontra a demonstração de como obtê-la.

Tabela 21- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 1 A/dm².

Análise de variância						
Fonte de variação	SQ	g. l.	MQ	F_{calc}	Valor p	F_{crit}
Fator B- Intensidade	0,98	2	0,49	4,44	$9,65 \times 10^{-2}$	6,94
Fator A- Tempo	7,03	2	3,51	31,69	$3,52 \times 10^{-3}$	6,94
Erro	0,45	4	0,11			
Total	8,46	8				

Deste modo é possível concluir com 95% de confiança que o fator que mais influencia o processo de eletrodeposição é o fator A– Tempo, devido ao *valor p* obtido se aproximar de zero. Quanto mais próximo de zero se encontrar o *valor p*, mais influência no processo terá o fator em estudo. Face ao fator B– Intensidade da corrente não é possível retirar conclusões que sejam seguras, dado que existe probabilidade de desprezar o efeito desse fator. Tal se deve ao *valor p* ser superior ao nível de significância arbitrado.

Uma outra maneira de avaliar a significância é através de F_{calc} . Se $F_{calc} > F_{crit}$, o fator em estudo possui evidências significativas perante o processo.

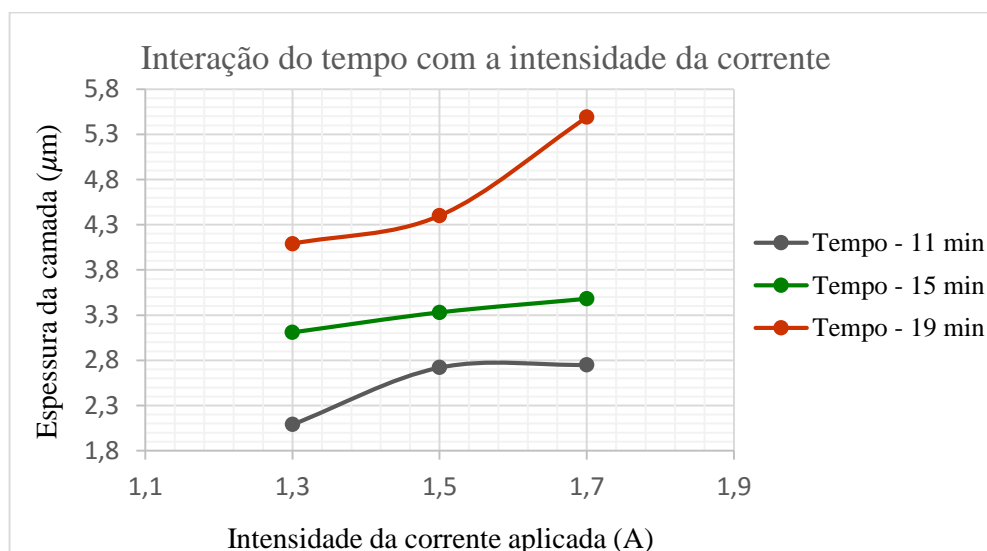


Figura 15- Interação do tempo com a intensidade da corrente, para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

A Figura 15 permite avaliar se existe uma interação entre os dois fatores, podendo-se concluir que existe interação dado que as curvas apresentadas não são paralelas.

3.1.4 Quarta fase de ensaios

Para comprovar se o efeito da intensidade da corrente no processo de eletrodeposição teria realmente possibilidade de ser desprezado, foi elaborada uma quarta etapa de ensaios, semelhante à anterior, mas diferenciando-se em um dos fatores, na substituição do tempo pela temperatura.

Tratando-se igualmente de dois fatores e três níveis, o que perfaz um total de 9 ensaios, os níveis atribuídos para cada fator, bem como, as condições iniciais de operação, encontram-se nas Tabelas 22 e 23, respectivamente.

Tabela 22- Níveis atribuídos aos fatores em estudo, para a quarta etapa de ensaios.

<i>Fator</i>	<i>Nível</i>		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	21	25	29
Intensidade da corrente (A)	1,3	1,5	1,7

Tabela 23- Condições de operação para a realização da quarta etapa de ensaios.

<i>Condições de operação</i>	
[Zn] (g/L)	10,45
[Ni] (g/L)	1,86
[NaOH] (g/L)	132,80
Tempo (min)	15

Após a obtenção das condições iniciais acima mencionadas foi possível proceder à realização dos ensaios na célula de Hull. Tratando-se da espessura da camada depositada de zinco-níquel, a resposta desejada, os resultados obtidos através de raios-X encontram-se listados na Tabela 24.

Tabela 24- Respostas obtidas relativamente à espessura da camada depositada de Zn-Ni face à quarta fase de ensaios realizada, para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

Ensaio	<i>g</i>	<i>i</i>	(y1)
1	21	1,3	3,04
2	25	1,3	3,27
3	29	1,3	3,63
4	21	1,5	3,73
5	25	1,5	3,76
6	29	1,5	3,84
7	21	1,7	3,65
8	25	1,7	4,42
9	29	1,7	4,62

Tal como anteriormente, procedeu-se à análise de variância para a interpretação dos resultados experimentais.

A Tabela seguinte apresenta os resultados obtidos após a elaboração da ANOVA, sendo que a tabela auxiliar para a sua realização se encontra no Anexo A– Tabelas auxiliares dos resultados experimentais.

Tabela 25- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 1 A/dm².

<i>Análise de variância</i>						
Fonte de variação	SQ	g. l.	MQ	F_{calc}	<i>Valor p</i>	F_{crit}
Fator B- Intensidade	1,26	2	0,63	10,74	$2,46 \times 10^{-2}$	6,94
Fator A- Temperatura	0,47	2	0,24	4,03	$1,10 \times 10^{-1}$	6,94
Erro	0,23	4	0,06			
Total	1,97	8				

Sucintamente, o facto do fator A, temperatura, apresentar um *valor p* superior ao nível de significância, permite concluir que o seu efeito não é significativo.

Por outro lado, a intensidade da corrente possui um *valor p* próximo de zero, mostrando que possui um efeito significativo, no entanto, possui um menor efeito quando comparado com o tempo de eletrodeposição, um dos fatores estudado na etapa anterior.

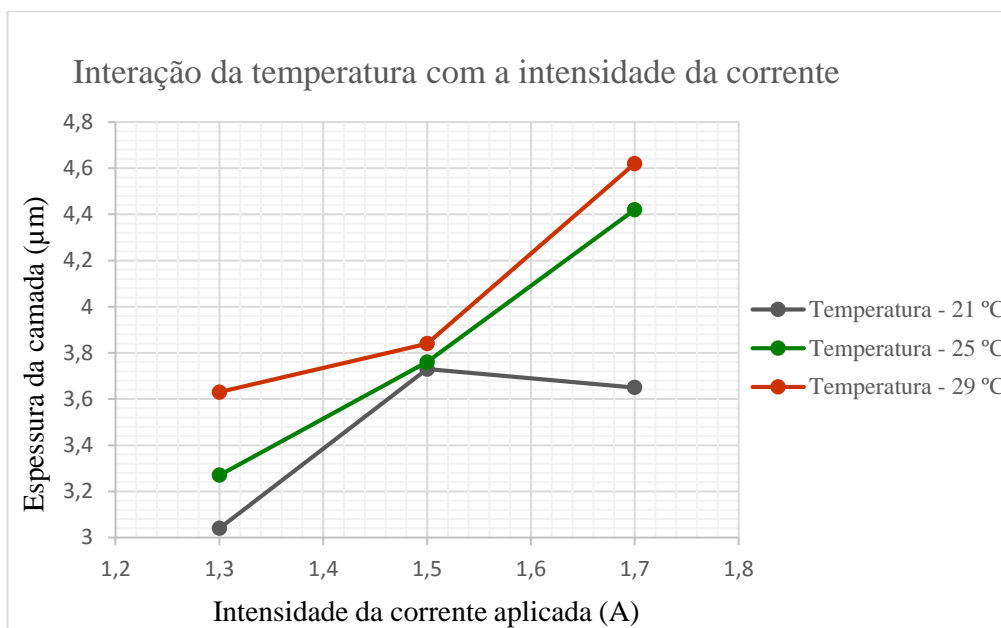


Figura 16- Interação da temperatura com a intensidade da corrente, para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

A Figura 16 permite verificar que existe interação entre os fatores em estudo, dado que as curvas apresentadas não são paralelas.

3.2 Realização de ensaios – Banho de zinco alcalino

De modo a completar os estudos face à linha 3700 ocorreu a necessidade de realizar ensaios no banho de zinco alcalino. Tal como o banho de zinco-níquel, os principais parâmetros possíveis de ajustar são o tempo submetido para ocorrer eletrodeposição, a intensidade da corrente que se aplica e a temperatura a que o banho se encontra.

3.2.1 Primeira fase de ensaios

Assim numa primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, sabendo as condições de operação a que este necessita de se encontrar para se proceder aos ensaios na célula de Hull (2.2 Procedimento experimental) procedeu-se a um planeamento fatorial a dois níveis e três fatores (Tabela 26): tempo de eletrodeposição (t), intensidade da corrente (i) e temperatura do banho (g), correspondente a (2^3) oito ensaios, em que a resposta estudada foi a espessura da camada de zinco depositada (μm).

Tabela 26- Níveis atribuídos para os fatores em estudo no banho de zinco alcalino, para a primeira etapa de ensaios.

<i>Fator</i>	<i>Nível</i>	
	-1	+1
Temperatura (°C)	22	28
Tempo (min)	8	12
Intensidade da corrente (A)	0,9	1,1

Com os resultados obtidos para esta resposta e através do método de Yates foi possível obter uma estimativa para os efeitos principais e respetivas interações, cujos resultados se apresentam nas Tabelas 27 e 28. Estas Tabelas correspondem às densidades de corrente desejadas, 4 A/dm² (ponto A) e 0,5 A/dm² (ponto C). De referir que as respostas obtidas e respetivo estudo para o ponto B (2 A/dm²), se encontram no Anexo C – Resultados obtidos para as diferentes densidades de corrente relativamente ao banho de zinco alcalino.

Tabela 27- Resultados obtidos para uma densidade de corrente de 4 A/dm² face à resposta 1: espessura da camada de zinco alcalino depositada.

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	2,44	5,15	13,25	27,57	8	3,45
<i>g</i>	2,71	8,1	14,32	0,83	4	0,21
<i>t</i>	4,10	5,77	0,17	5,73	4	1,43
<i>tg</i>	4,00	8,55	0,66	-0,01	4	$-2,50 \times 10^{-3}$
<i>i</i>	2,81	0,27	2,95	1,07	4	0,27
<i>gi</i>	2,96	-0,10	2,78	0,49	4	0,12
<i>ti</i>	4,02	0,15	-0,37	-0,17	4	-0,04
<i>gti</i>	4,53	0,51	0,36	0,73	4	0,18

Tabela 28- Resultados obtidos para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm² face à resposta 1: espessura da camada de zinco alcalino depositada.

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	1,55	3,03	7,69	16,2	8	2,03
<i>g</i>	1,48	4,66	8,51	0,40	4	0,10
<i>t</i>	2,36	3,49	-0,13	3,16	4	0,79
<i>gt</i>	2,30	5,02	0,53	0,12	4	0,03
<i>i</i>	1,64	-0,07	1,63	0,82	4	0,21
<i>gi</i>	1,85	-0,06	1,53	0,66	4	0,17
<i>ti</i>	2,35	0,21	0,01	-0,10	4	-0,03
<i>gti</i>	2,67	0,32	0,11	0,10	4	0,02

Da análise das tabelas anteriores é possível concluir que para as duas densidades de corrente, os três fatores em estudo traduzem uma resposta positiva face ao seu aumento, sendo o que mais se destaca, o tempo. Em ambos os casos, a interação entre o tempo e a intensidade de corrente, traduzem uma resposta negativa face ao seu aumento.

A partir do exame dos gráficos de probabilidades normais é possível concluir que o único fator com efeito significativo é o tempo.

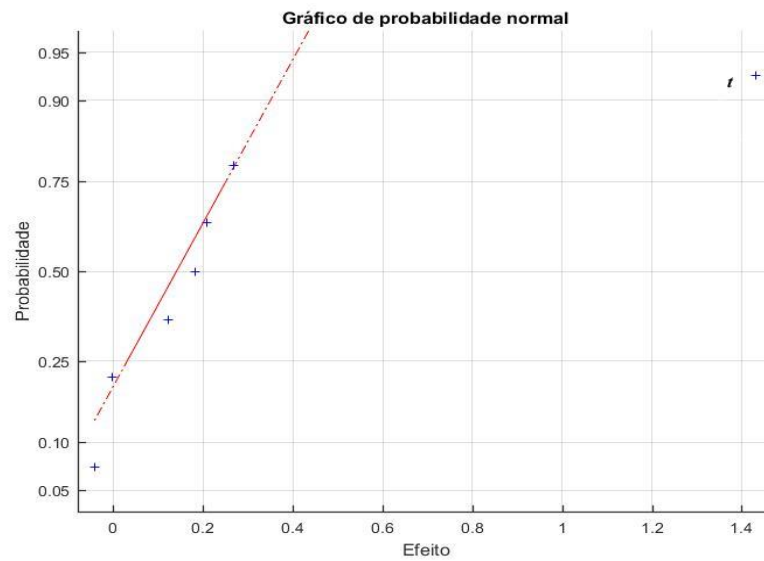


Figura 17- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco depositada, para uma densidade de corrente de 4 A/dm².

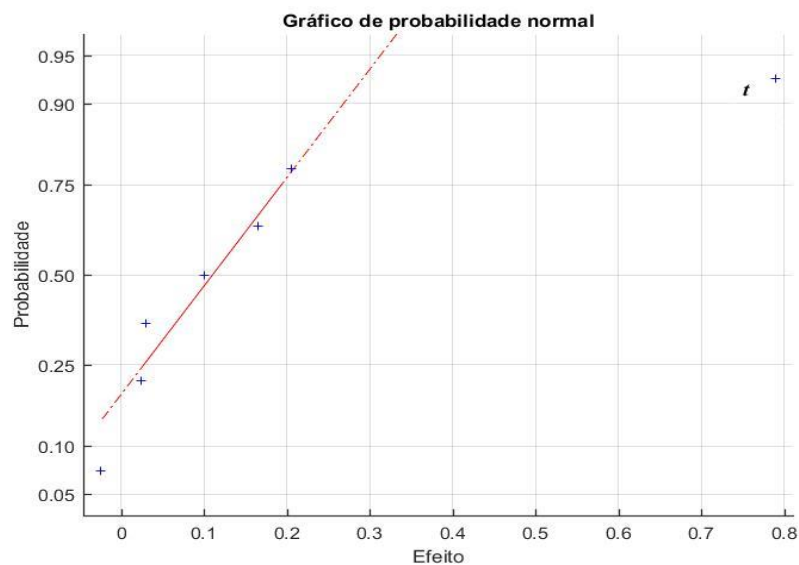


Figura 18- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco depositada, para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

Verificando as Figuras 17 e 18 é perceptível que o fator tempo se encontra afastado da reta de distribuição normal formada. Tal significa que este efeito é significativamente diferente de zero, e, portanto, conclui-se que é significativo perante o processo em estudo.

3.2.2 Segunda fase de ensaios

De modo a comprovar se apenas o fator tempo tinha impacto no resultado final, procedeu-se a uma nova etapa de ensaios, desta vez, perante quatro fatores e a abranger um maior intervalo de valores. Tratando-se de dois níveis quantitativos destinados a cada fator, os fatores em estudo são: temperatura do banho (g), tempo de eletrodeposição (t), intensidade da corrente (i) e concentração de zinco presente no banho (z), o que perfaz um total de 16 ensaios.

O quarto fator em estudo (concentração de Zn), de acordo com a empresa, necessita de se encontrar no banho a uma gama de valores de 10,00 g/L – 15,00 g/L. Os níveis atribuídos para os fatores em estudo encontram-se na Tabela 29.

Tabela 29- Níveis atribuídos para cada fator em estudo, na segunda fase de ensaios do banho de zinco alcalino.

<i>Fator</i>	<i>Nível</i>	
	-1	+1
[Zn] (g/L)	7,00	18,00
Temperatura (°C)	21	29
Tempo (min)	6	14
Intensidade da corrente (A)	0,7	1,3

Assim, recorrendo novamente ao método de Yates foi possível obter uma estimativa para os efeitos principais, bem como, para as interações entre eles.

Na Tabela 30 encontram-se as respostas obtidas relativamente à espessura da camada de zinco alcalino depositada, e, as estimativas associadas aos efeitos em estudo, calculadas a partir do método de Yates, para densidades de corrente de 4 A/dm² e 0,5 A/dm².

De notar que as tabelas auxiliares que permitiram a obtenção da Tabela 30, encontram-se no Anexo A– Tabelas auxiliares dos resultados experimentais.

Tabela 30- Resultados obtidos face à resposta 1, aplicando o método de Yates para as densidades de corrente de 4 A/dm² e 0,5 A/dm².

Efeito	4A/dm ²		0,5A/dm ²	
	(y1)	Estimativa	(y1)	Estimativa
<i>Média_r</i>	1,43	4,09	0,97	2,08
<i>g</i>	1,66	0,31	1,09	0,18
<i>t</i>	3,24	2,92	2,07	1,43
<i>tg</i>	3,37	0,11	2,09	0,05
<i>i</i>	1,95	1,47	1,18	0,73
<i>ig</i>	2,20	0,16	1,32	0,07
<i>it</i>	4,00	0,63	2,53	0,29
<i>itg</i>	5,00	-0,03	2,80	-0,04
<i>z</i>	2,97	2,47	1,30	0,65
<i>zg</i>	2,77	-0,09	1,21	0,05
<i>zt</i>	5,47	0,83	2,29	0,20
<i>ztg</i>	5,91	-0,05	2,68	0,05
<i>zi</i>	3,77	0,61	1,74	0,33
<i>zig</i>	4,29	-0,06	2,09	0,01
<i>zit</i>	8,65	0,30	3,82	0,11
<i>zitg</i>	8,75	-0,24	4,09	-0,10

Como se pode comprovar através da Tabela 30 é possível verificar que os principais efeitos (temperatura, tempo, intensidade da corrente e concentração de zinco) traduzem uma resposta positiva face aos seus aumentos e tal acontece para as duas densidades de corrente em estudo. Novamente, o maior aumento é verificado relativamente ao tempo, chegando a aumentar a resposta em 2,92.

As Figuras 19 e 20 permitem verificar o tipo de distribuição que os efeitos principais e suas interações apresentam, e se existe realmente a possibilidade de algum efeito apresentar significância no processo no estudo.

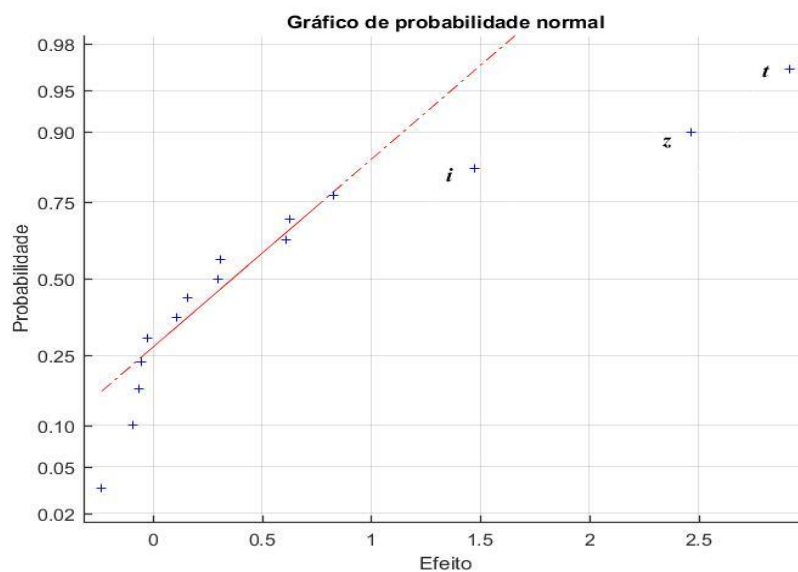


Figura 19- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco depositada, para uma densidade de corrente de 4 A/dm².

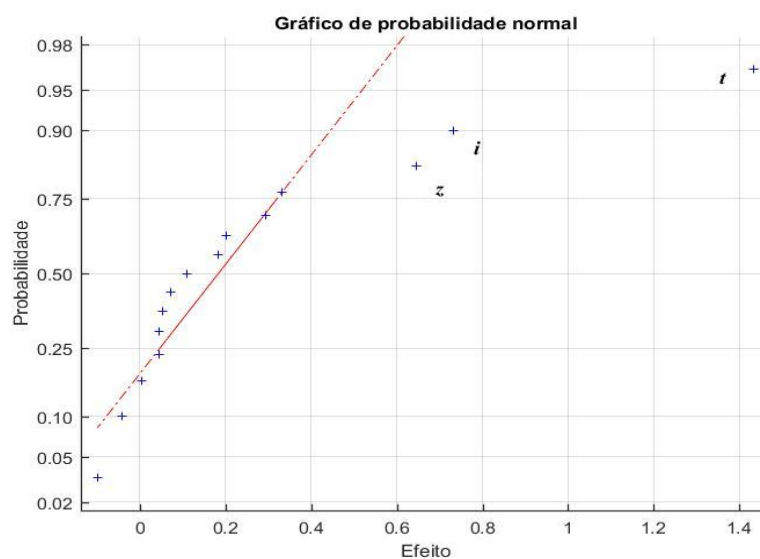


Figura 20- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco depositada, para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

De acordo com os Figuras anteriores é possível concluir que o tempo é o fator que se apresenta mais distanciado da reta formada, e, portanto, possui uma elevada influência no banho de zinco alcalino. O fator intensidade da corrente revela alguma significância perante as respostas em estudo.

Para as densidades de corrente em estudo, a concentração de zinco também possui significância, no entanto sendo o objetivo de estudo, a otimização do rendimento do processo, o aumento da concentração de zinco traria consigo um acréscimo nos custos da empresa.

Deste modo dão-se por concluídas as experiências acerca do banho de zinco-níquel e zinco alcalino.

É necessário referir que em todas as fases realizadas, foram realizados ensaios de referência, relativamente às condições de operação a que a empresa procede. Estes encontram-se no Anexo A– Tabelas auxiliares dos resultados experimentais e serviram como base de comparação aos resultados obtidos.

No Anexo E– Figuras essenciais no processo de eletrodeposição, estão presentes diversas figuras das chapas que foram submetidas à célula de Hull, e que revelam o aspeto obtido após eletrodeposição, averiguando se existe a necessidade de adicionar algum aditivo de modo a melhorar o aspeto final.

4. Conclusões e recomendações

Este trabalho tinha como objetivo a otimização do rendimento de uma linha de tratamentos eletrolíticos, mais propriamente a linha 3700, destinada a acabamentos em zinco alcalino e zinco-níquel.

Deste modo surgiu a necessidade de avaliar os principais parâmetros em causa e verificar qual a verdadeira influência perante o processo de eletrodeposição. A única etapa do processo possível de ser comparada à escala industrial é a etapa do banho alcalino.

Antigamente as correções efetuadas nos banhos eram realizadas através da experiência que ia sendo adquirida e baseando-se em resultados anteriores. Com o decorrer dos anos, surgiu um método de controlo analítico, a célula de Hull, que permite determinar a causa exata de um problema, bem como, as correções a efetuar nos banhos.

Com o objetivo de aumentar a produção da empresa a um menor custo, foram realizadas experiências relativamente aos banhos de zinco-níquel e de zinco alcalino. Deste modo o banho de zinco-níquel foi alvo de quatro fases de ensaios e o banho de zinco alcalino de duas fases de ensaios.

De acordo com a literatura, o tempo de eletrodeposição, a intensidade da corrente e a temperatura a que o banho se encontra, são os principais fatores a ser estudados na etapa do banho de zinco-níquel e de zinco alcalino. Para tal, foram sujeitos a ensaios de modo a verificar a veracidade da afirmação.

Na primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel recorreu-se a um planeamento fatorial a dois níveis, sendo assim escolhidos um nível superior e um inferior, para cada um dos fatores indicados anteriormente. A deposição obtida no cátodo após a realização de cada ensaio na célula de Hull, permite a obtenção de duas respostas através de raios-X: a espessura da camada de zinco-níquel depositada, em μm , e a percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel.

Da análise do planeamento anteriormente referido, apenas foi possível concluir que o fator intensidade da corrente, tinha um efeito significativo nas respostas obtidas para a espessura da camada de Zn – Ni depositada. Relativamente ao segundo tipo de resposta possível, não foi possível retirar qualquer conclusão.

É importante referir que as conclusões dizem respeito apenas à densidade de corrente considerada ótima pela empresa, ou seja, uma densidade de corrente de 1 A/dm^2 .

Recorreu-se a uma nova fase de ensaios, esta que envolvia 5 fatores em estudo: o tempo de eletrodeposição, a intensidade da corrente, a temperatura do banho, e as concentrações de zinco e de níquel presentes no banho. Para cada um dos fatores foram escolhidos dois níveis que abrangiam um maior intervalo de valores.

A análise de cada fator, bem como, da interação entre os fatores em estudo, permitiu concluir que a intensidade da corrente aplicada e o tempo de eletrodeposição são os principais fatores a mostrar significância perante a resposta 1 (espessura da camada de zinco-níquel depositada). Concluiu-se também que o aumento da concentração de zinco tem uma influência negativa relativamente à percentagem de níquel depositada na liga de zinco-níquel. Deste modo, a aplicação de uma menor concentração de zinco irá originar uma maior percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, sem ocorrer a obtenção de uma peça com um aspeto indesejado.

Com o intuito de verificar qual o efeito que traduzia uma melhor resposta face à espessura da camada depositada de zinco-níquel, procedeu-se a um novo conjunto de ensaios, para três níveis de intensidade da corrente, 1,3 A, 1,5 A e 1,7 A, e igualmente três níveis do tempo de eletrodeposição, 11 min, 15 min e 19 min.

A análise de variância permitiu concluir que o tempo de eletrodeposição é o fator que possui uma maior influência na resposta obtida, sendo que, relativamente à intensidade da corrente a aplicar não foi possível obter uma conclusão que fosse considerada segura.

No sentido de esclarecer a significância da intensidade da corrente, foram realizados mais ensaios com um planeamento experimental a dois fatores e três níveis, intensidade da corrente (1,3 A, 1,5 A e 1,7 A) e temperatura do banho (21 °C, 25 °C e 29 °C), tendo-se concluído que a intensidade da corrente é significativa contrariamente à temperatura.

Relativamente ao banho de zinco alcalino, na primeira fase de ensaios os fatores estudados foram o tempo de eletrodeposição, temperatura do banho e intensidade da corrente, em que a resposta consistiu na espessura da camada de zinco depositada, obtida através de raios-X. As respostas foram obtidas para as densidades de corrente de 4 A/dm² e 0,5 A/dm², sendo as regiões consideradas ideais pela empresa.

Foi assim possível concluir que o tempo de eletrodeposição era o fator que mais influência tinha perante as respostas obtidas face às diferentes densidades de corrente em estudo.

Numa segunda fase de ensaios considerou-se a concentração de zinco a ser avaliada juntamente com o tempo de eletrodeposição, a temperatura do banho e a intensidade da corrente.

Concluiu-se que a interação entre os quatro fatores traduzia uma resposta negativa face às duas densidades de corrente em estudo. A concentração de zinco apresentou ter influência perante as respostas obtidas, no entanto, um aumento no consumo de reagentes iria acarretar maiores custos para a empresa. Os fatores tempo de eletrodeposição e intensidade da corrente apresentaram efeitos significativos perante as respostas obtidas.

As principais conclusões a retirar deste trabalho, são que o fator que possui uma maior influência nos banhos do processo em estudo, é o tempo. Este traduz num aumento da espessura da camada depositada, sem existir a necessidade de aumentar nenhum dos outros fatores em estudo.

É certo que uma maior duração do processo de eletrodeposição irá provocar um maior consumo energético, mas por outro lado, não existe a necessidade de um consumo tão elevado dos reagentes em causa.

A intensidade da corrente também revelou alguma influência perante as respostas obtidas.

A origem de uma maior percentagem em peso de níquel na liga de zinco-níquel advém do uso de uma menor concentração de zinco, sendo o aspeto da chapa eletrodepositada, uniforme e brilhante sem aparentes zonas queimadas e amorfas. Deste modo, quando é esta a resposta pretendida, existe a possibilidade de uma redução no consumo de reagentes.

Face às conclusões anteriormente expostas recomenda-se que sejam implementadas as opções, de modo a verificar qual o impacto traduzido, se o produto obtido apresenta zonas queimadas ou amorfas e se existe necessidade de acrescentar algum aditivo ao banho em questão.

5. Referências bibliográficas

- [1] “Retsacoat - Tratamento de Superfícies, Lda.,” [Online]. Available: www.retsacoat.pt. [Acedido em Setembro 2015].
- [2] R. A. Santana, S. Prasad e F. S. Santana, “Revestimento Eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste,” *Eclética Química*, vol. 28, pp. 69-76, 2003.
- [3] J. M. Júnior, “Modificação da superfície de aço eletrozincado para proteção contra a corrosão,” Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- [4] F. Delmas, L. Gonçalves e C. Diniz, “Guia Técnico Sectorial - Sector dos Tratamentos de Superfície,” Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Lisboa, 2000.
- [5] J. R. Davis, *Corrosion: understanding the basics*, Ohio: AMS International, 2000.
- [6] D. F. Martins, “Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [7] T. Reza, “Electroplating,” [Online]. Available: <http://r.takjoo.profcms.um.ac.ir/>. [Acedido em 11 Maio 2016].
- [8] R. L. Melo, “Eletrodeposição, caracterização e estudos de corrosão em camadas de Ni-Mo-P,” Universidade Federal de Ceará, Fortaleza, 2009.
- [9] A. Lisboa e C. S. Barin, “Eletrodeposição das ligas metálicas nobres para fabricação de jóias e jóias folheadas,” vol. 8, pp. 27-33, 2009.
- [10] M. Schlesinger e M. Paunovic, *Modern Electroplating*, 5ª ed., USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [11] T. Byk, T. Gaevskaya e L. Tsybulskaya, “Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings,” *Surface and coatings technology*, pp. 5817-5823, 2008.

- [12] E. M. Oliveira, “Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição da liga de Zn-Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes de Zn-Ni.,” Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2008.
- [13] A. Cardoso, Manual de galvanostegia e de galvanoplastia, Amadora: Livraria Bertrand, S.A.R.L., 1970.
- [14] M. F. Carvalho, “Estudo da influência dos aditivos manitol, EDTA e NTA no processo de eletrodeposição de zinco sobre aço 1010 e na morfologia dos eletrodepósitos,” Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2009.
- [15] H. Y. Lee e S. G. Kim, “Characteristics of Ni deposition in an alkaline bath for Zn–Ni alloy deposition on steel plates,” *Surface and Coatings Technology*, pp. 69-74, 2000.
- [16] L. Magagnin, L. Nobili e P. L. Cavallotti, “Metastable zinc-nickel alloys deposited from an alkaline electrolyte,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 615, pp. S444-S447, 2014.
- [17] A. L. Sperb, “Caracterização das ligas zinco-níquel eletrodepositadas a partir de solução de cloreto,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- [18] M. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi e H. Ghiasvand, “Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 2897-2904, 2008.
- [19] V. Ravidran e V. Muralidharan, “Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy,” *Journal of Scientific and Industrial Research*, pp. 718-722, 2003.
- [20] D. B. Rosado, “Comparação do efeito da fragilização por hidrogênio em aços com resistência à tração acima de 1000 MPa,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [21] P. A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes and preventative methods, USA: Taylor & Francis Group, 2009.

- [22] A. Y. Uheara, “Fragilização por hidrogênio de parafusos cementados,” Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.
- [23] Wiley-VCH, Ed., “Electrochemical and Chemical Deposition,” em *Ullmann's - Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7ª ed., vol. 40, 2007, pp. 7770-7830.
- [24] Retsacoat - Tratamento de Superfícies Metálicas, Lda., “Pocedimentos de Controlo e Fluxogramas do Processo,” Águeda, 2005.
- [25] A. P. Neto, J. S. Bretz, F. S. Magalhães, M. B. Mansur e S. D. Rocha, “Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica,” *Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 13, Setembro 2008.
- [26] I. M. Reis, “Tratamentos de Superfície por Anodização,” Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2003.
- [27] MacDermid Industrial, “Torque'N'Tension 11,” 2013.
- [28] MacDermid Industrial, “Torque'N'Tension 15,” 2013.
- [29] H. A. Ponte, *Aplicação da cela de Hull*, Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2003.
- [30] E. P. Castro e R. M. Sillos, “Manual Técnico - Tratamento de superfícies,” Surtec, Brasil, 2012.
- [31] J. L. Caten e C. S. Ten, “Série monográfica de qualidade - Projeto de experimentos,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [32] R. A. Santana, A. R. Campos, S. Prasad e V. D. Leite, “Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão,” *Química Nova*, vol. 30, pp. 360-365, 2006.
- [33] J. G. Silva, “Estatística Experimental: Planejamento de Experimentos,” Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2007.

- [34] E. V. Galdámez, “Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos,” Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- [35] M. Cecchi, H. Smith e D. Braun, “Method to Optimize Polymer Film Spin Coating for Polymer LED Displays,” *Synthetic Metals*, 2000.

Anexo A- Tabelas auxiliares dos resultados experimentais

❖ Banho de zinco-níquel

Dado que o lote de Tabelas necessárias para a primeira fase de ensaios, acerca do banho de zinco-níquel, se encontra no subcapítulo 3.1.1 Primeira fase de ensaios, este anexo toma início a partir da segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, destinando-se a apresentar as Tabelas auxiliares que permitiram a análise dos resultados relativamente às densidades de corrente estudadas.

I. Segunda fase de ensaios

A segunda fase de ensaios pretendia avaliar os fatores: tempo de eletrodeposição (t), temperatura do banho (g), intensidade da corrente (i) e concentrações de zinco (z) e de níquel (n). Após análise das respostas obtidas, foi possível concluir que os fatores tempo de eletrodeposição e intensidade da corrente eram significativos no processo. Deste modo, são apresentadas as Tabelas auxiliares que serviram de meio para obter esta conclusão.

Tabela 31- Matriz de planeamento experimental e respetivas respostas: espessura da camada de Zn-Ni depositada (y1) e percentagem em peso de níquel presente na liga de Zn-Ni (y2), para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

Ensaio	(z)	(n)	(g)	(t)	(i)	(y1)	(y2)
1	–	–	–	–	–	1,95	18,80
2	+	–	–	–	–	2,14	15,70
3	–	+	–	–	–	2,10	17,00
4	+	+	–	–	–	2,57	15,10
5	–	–	+	–	–	2,49	16,60
6	+	–	+	–	–	2,74	15,80
7	–	+	+	–	–	2,49	17,40
8	+	+	+	–	–	2,22	13,70
9	–	–	–	+	–	2,84	17,60
10	+	–	–	+	–	2,61	13,40
11	–	+	–	+	–	3,08	16,80
12	+	+	–	+	–	3,17	15,00
13	–	–	+	+	–	3,06	17,40
14	+	–	+	+	–	2,98	12,30
15	–	+	+	+	–	3,17	16,80
16	+	+	+	+	–	3,00	15,10
17	–	–	–	–	+	2,55	17,20
18	+	–	–	–	+	3,21	13,90
19	–	+	–	–	+	2,52	16,80
20	+	+	–	–	+	3,04	14,70
21	–	–	+	–	+	2,62	17,80
22	+	–	+	–	+	3,43	12,60
23	–	+	+	–	+	2,96	17,40
24	+	+	+	–	+	3,07	14,50
25	–	–	–	+	+	2,92	15,60
26	+	–	–	+	+	4,03	12,70
27	–	+	–	+	+	3,81	16,30
28	+	+	–	+	+	3,39	14,60
29	–	–	+	+	+	3,76	16,00
30	+	–	+	+	+	2,78	12,60
31	–	+	+	+	+	3,20	16,90
32	+	+	+	+	+	3,34	16,00

Tabela 32- Método de Yates aplicado aos 32 ensaios relativamente à resposta 1: espessura da camada de Zn-Ni depositada (μm), para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

Ensaio	y1	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Divisor	Estimativa	Efeito
1	1,95	4,09	8,76	18,7	42,6	93,2	32	2,91	<i>Média_r</i>
2	2,14	4,67	9,94	23,9	50,6	2,20	16	0,14	<i>z</i>
3	2,1	5,23	11,7	23,4	0,25	1,02	16	0,06	<i>n</i>
4	2,57	4,71	12,2	27,2	1,95	-1,26	16	-0,08	<i>zn</i>
5	2,49	5,45	11,3	0,64	0,99	1,38	16	0,09	<i>g</i>
6	2,74	6,25	12,1	-0,39	0,03	-2,58	16	-0,16	<i>zg</i>
7	2,49	6,04	14,2	2,10	-0,01	-1,84	16	-0,12	<i>ng</i>
8	2,22	6,17	13,1	-0,15	-1,25	0,88	16	0,06	<i>zng</i>
9	2,84	5,76	0,66	0,06	1,69	9,04	16	0,57	<i>t</i>
10	2,61	5,56	-0,02	0,93	-0,31	-3,28	16	-0,21	<i>zt</i>
11	3,08	6,05	-0,14	-0,22	-0,79	1,34	16	0,08	<i>nt</i>
12	3,17	6,03	-0,25	0,25	-1,79	0,90	16	0,06	<i>znt</i>
13	3,06	6,95	1,18	-0,24	-1,77	-2,50	16	-0,16	<i>gt</i>
14	2,98	7,2	0,92	0,23	-0,07	-0,70	16	-0,04	<i>zgt</i>
15	3,17	6,54	0,69	-0,84	-1,21	$8,88 \times 10^{-16}$	16	$5,55 \times 10^{-17}$	<i>ngt</i>
16	3,00	6,54	-0,84	-0,41	2,09	3,60	16	0,23	<i>zngt</i>
17	2,55	0,19	0,58	1,18	5,21	8,02	16	0,50	<i>i</i>

Tabela 32.1- Continuação do método de Yates aplicado aos 32 ensaios relativamente à resposta 1: espessura da camada de Zn-Ni depositada (μm), para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

18	3,21	0,47	-0,52	0,51	3,83	1,70	16	0,11	<i>zi</i>
19	2,52	0,25	0,8	0,76	-1,03	-0,96	16	-0,06	<i>ni</i>
20	3,04	-0,27	0,13	-1,07	-2,25	-1,24	16	-0,08	<i>zni</i>
21	2,62	-0,23	-0,2	-0,68	0,87	-2,00	16	-0,13	<i>gi</i>
22	3,43	0,09	-0,02	-0,11	0,47	-1,00	16	-0,06	<i>zgi</i>
23	2,96	-0,08	0,25	-0,26	0,47	1,70	16	0,11	<i>ngi</i>
24	3,07	-0,17	0	-1,53	0,43	3,30	16	0,21	<i>zngi</i>
25	2,92	0,66	0,28	-1,1	-0,67	-1,38	16	-0,09	<i>ti</i>
26	4,03	0,52	-0,52	-0,67	-1,83	-1,22	16	-0,08	<i>zti</i>
27	3,81	0,81	0,32	0,18	0,57	-0,40	16	-0,03	<i>nti</i>
28	3,39	0,11	-0,09	-0,25	-1,27	-0,04	16	$-2,50 \times 10^{-3}$	<i>znti</i>
29	3,76	1,11	-0,14	-0,8	0,43	-1,16	16	-0,07	<i>gti</i>
30	2,78	-0,42	-0,7	-0,41	-0,43	-1,84	16	-0,12	<i>zgti</i>
31	3,20	-0,98	-1,53	-0,56	0,39	-0,86	16	-0,05	<i>ngti</i>
32	3,34	0,14	1,12	2,65	3,21	2,82	16	0,18	<i>zngti</i>

Tabela 33- Método de Yates aplicado aos 32 ensaios relativamente à resposta 2: percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, (% wt), para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

Ensaio	y2	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Divisor	Estimativa	Efeito
1	18,80	34,50	66,60	130,10	254,50	500,10	32	15,63	<i>Média_r</i>
2	15,70	32,10	63,50	124,40	245,60	-44,70	16	-2,79	<i>z</i>
3	17,00	32,40	62,80	124,90	-22,30	8,10	16	0,51	<i>n</i>
4	15,10	31,10	61,60	120,70	-22,40	11,30	16	0,71	<i>zn</i>
5	16,60	31,00	62,60	-9,50	-0,70	-2,30	16	-0,14	<i>g</i>
6	15,80	31,80	62,30	-12,80	8,80	-2,70	16	-0,17	<i>zg</i>
7	17,40	29,70	59,20	-13,50	4,10	5,30	16	0,33	<i>ng</i>
8	13,70	31,90	61,50	-8,90	7,20	-0,70	16	-0,04	<i>zng</i>
9	17,60	31,10	-5,00	-3,70	-4,30	-9,90	16	-0,62	<i>t</i>
10	13,40	31,50	-4,50	3,00	2,00	1,30	16	0,08	<i>zt</i>
11	16,80	30,40	-6,00	1,90	-0,30	11,70	16	0,73	<i>nt</i>
12	15,00	31,90	-6,80	6,90	-2,40	7,70	16	0,48	<i>znt</i>
13	17,40	28,30	-5,40	-1,70	2,50	4,50	16	0,28	<i>gt</i>
14	12,30	30,90	-8,10	5,80	2,80	1,70	16	0,11	<i>zgt</i>
15	16,80	28,60	-4,60	3,50	-3,10	0,90	16	0,06	<i>ngt</i>

Tabela 33.1- Continuação do método de Yates aplicado aos 32 ensaios relativamente à resposta 2: percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, (% wt), para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

16	15,10	32,90	-4,30	3,70	2,40	5,30	16	0,33	<i>zngt</i>
17	17,20	-3,1	-2,4	-3,1	-5,7	-8,9	16	-0,56	<i>i</i>
18	13,90	-1,9	-1,3	-1,2	-4,2	-0,1	16	-6,25 × 10 ⁻³	<i>zi</i>
19	16,80	-0,8	0,8	-0,3	-3,3	9,5	16	0,59	<i>ni</i>
20	14,70	-3,7	2,2	2,3	4,6	3,1	16	0,19	<i>zni</i>
21	17,80	-4,2	0,4	0,5	6,7	6,3	16	0,39	<i>gi</i>
22	12,60	-1,8	1,5	-0,8	5	-2,1	16	-0,13	<i>zgi</i>
23	17,40	-5,1	2,6	-2,7	7,5	0,3	16	0,02	<i>ngi</i>
24	14,50	-1,7	4,3	0,3	0,2	5,5	16	0,34	<i>zngi</i>
25	15,60	-3,3	1,2	1,1	1,9	1,5	16	0,09	<i>ti</i>
26	12,70	-2,1	-2,9	1,4	2,6	7,9	16	0,49	<i>zti</i>
27	16,30	-5,2	2,4	1,1	-1,3	-1,7	16	-0,11	<i>nti</i>
28	14,60	-2,9	3,4	1,7	3	-7,3	16	-0,46	<i>znti</i>
29	16,00	-2,9	1,2	-4,1	0,3	0,7	16	0,04	<i>gti</i>
30	12,60	-1,7	2,3	1	0,6	4,3	16	0,27	<i>zgti</i>
31	16,90	-3,4	1,2	1,1	5,1	0,3	16	0,02	<i>ngti</i>
32	16,00	-0,9	2,5	1,3	0,2	-4,9	16	-0,31	<i>zngti</i>

II. Terceira fase de ensaios

Após a análise da etapa de ensaios anterior, que determinou que os fatores significativos no processo eram o tempo de eletrodeposição e a intensidade da corrente, surgiu uma nova fase de ensaios focando-se apenas nesses fatores. Esta permitiu concluir que o fator que mais influência tinha no processo era o tempo.

Deste modo, a Tabela auxiliar que se segue, serviu de meio para a elaboração da análise de variância presente no subcapítulo 3.1.3. Terceira fase de ensaios.

Tabela 34- Tabela auxiliar para a realização da análise de variância, relativamente à resposta em estudo y_1 (espessura da camada de zinco-níquel depositada), para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

		Fator A- Tempo		
		11	15	19
Fator B- Intensidade da corrente	1,3	2,09	3,11	4,09
	1,5	2,72	3,33	4,40
	1,7	2,75	3,48	5,49

III. Quarta fase de ensaios

Dado que na etapa anterior não foi possível retirar conclusões que fossem seguras acerca do fator intensidade da corrente, surgiu uma nova fase de ensaios (quarta fase de ensaios), destinada a compreender o efeito deste fator. Assim foi possível concluir que a intensidade da corrente é significativa no processo, quando comparada com o fator temperatura do banho.

Do mesmo modo, a Tabela auxiliar (Tabela 35) que se segue, permitiu a realização da análise de variância presente no subcapítulo 3.1.4 Quarta fase de ensaios.

Tabela 35- Tabela auxiliar para a realização da análise de variância, relativamente à resposta em estudo y1 (espessura da camada de zinco-níquel depositada), para uma densidade de corrente de 1 A/dm².

		Fator A- Temperatura		
		21	25	29
Fator B- Intensidade da corrente	1,3	3,04	3,27	3,63
	1,5	3,73	3,76	3,84
	1,7	3,65	4,42	4,62

IV. Condições de operação da empresa

Como anteriormente foi referido, em todas as etapas efetuadas para o banho de zinco-níquel, foi realizado um ensaio correspondente às condições de operação consideradas ideais pela empresa. Para uso de comparação, na Tabela que se segue encontram-se as respostas obtidas face à espessura da camada de zinco-níquel depositada (y1) e à percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel (y2).

Tabela 36- Valores obtidos para os dois tipos de resposta possíveis, face às condições de operação estipuladas pela Retsacoat, e a uma densidade de corrente de 1 A/dm².

Fase	[Zn] (g/L)	[Ni] (g/L)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Intensidade da corrente (A)	(y1)	(y2)
1 ^a	10,20	1,95	25	15	1	3,21	15,50
2 ^a	12,00	1,84				2,74	15,10
	6,00	2,15				2,47	19,20
3 ^a	8,95	1,80				2,48	13,90
4 ^a	10,50	1,86				2,47	15,40

A realização destes ensaios permitiu concluir que a resposta y1 possui uma maior espessura (3,21 µm) na primeira fase de ensaios.

No entanto, esta etapa de ensaios permitiu o alcance de uma maior espessura da camada de zinco-níquel depositada, quando se encontravam em estudo as interações entre os fatores tempo de eletrodeposição e intensidade da corrente (3,56 µm).

A segunda fase de ensaios permitiu obter uma maior percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, nas condições de operação da empresa (19,20 %).

Nenhum dos fatores em estudo, e suas interações, conseguiram alcançar este valor na resposta 2 (y2) nesta fase de ensaios, no entanto devido à concentração elevada de níquel, a chapa eletrodepositada para este ensaio encontrava-se totalmente queimada.

❖ Banho de zinco alcalino

I. Primeira fase de ensaios

A primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, permitiu concluir que o fator que possui influência na resposta em estudo (espessura da camada de zinco alcalino depositada), é o tempo. As Tabelas auxiliares que se seguem, permitiram a análise realizada no subcapítulo 3.2.1 Primeira fase de ensaios.

Tabela 37- Valores obtidos para as concentrações de zinco e hidróxido de sódio, para a primeira fase de ensaios do banho de zinco alcalino.

<i>Concentrações presentes no banho de Zn alcalino</i>	
[Zn] (g/L)	9,98
[NaOH] (g/L)	149,00

Tabela 38- Matriz do planejamento experimental para a primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, e respostas obtidas para a espessura da camada depositada, para densidades de corrente de 4 A/dm² e 0,5 A/dm².

Ensaio	<i>g</i>	<i>t</i>	<i>i</i>	(y1)	
				4A/dm ²	0,5A/dm ²
1	—	—	—	2,44	1,55
3	+	—	—	4,10	2,36
2	—	+	—	2,71	1,48
4	+	+	—	2,81	1,64
5	—	—	+	4,00	2,30
6	+	—	+	4,02	2,35
7	—	+	+	2,96	1,85
8	+	+	+	4,53	2,67

II. Segunda fase de ensaios

A segunda fase de ensaios destinou-se a avaliar os fatores: tempo de eletrodeposição, temperatura do banho, intensidade da corrente e concentração de zinco. Após a sua análise foi possível concluir que o tempo era o fator mais significativo nas respostas obtidas, no entanto, a intensidade da corrente e a concentração de zinco, também apresentavam influência no processo. Através das Tabelas auxiliares que se seguem, foi possível alcançar a análise executada em 3.2.2 Segunda fase de ensaios.

Tabela 39- Valores obtidos para as concentrações de zinco e hidróxido de sódio, para a segunda fase de ensaios do banho de zinco alcalino.

<i>Concentrações presentes no banho de Zn alcalino</i>	
[Zn] (g/L)	8,59
[NaOH] (g/L)	146,00

Tabela 40- Concentrações obtidas do zinco puro, para a segunda fase de ensaios do banho de zinco alcalino.

<i>Zinco concentrado</i>	
[Zn] (g/L)	56,40
[NaOH] (g/L)	140,00

Tabela 41- Matriz de planeamento experimental, e respostas obtidas relativamente à espessura da camada de zinco depositada, para densidades de corrente de 4 A/dm² e 0,5 A/dm².

Ensaio	<i>z</i>	<i>g</i>	<i>t</i>	<i>i</i>	(y1)	
					4 A/dm ²	0,5 A/dm ²
1	–	–	–	–	1,43	0,97
3	–	+	–	–	1,66	1,09
2	–	–	+	–	3,24	2,07
4	–	+	+	–	3,37	2,09
5	–	–	–	+	1,95	1,18
6	–	+	–	+	2,2	1,32
7	–	–	+	+	4,00	2,53
8	–	+	+	+	5,00	2,80
9	+	–	–	–	2,97	1,30
10	+	+	–	–	2,77	1,21
11	+	–	+	–	5,47	2,29
12	+	+	+	–	5,91	2,68
13	+	–	–	+	3,77	1,74
14	+	+	–	+	4,29	2,09
15	+	–	+	+	8,65	3,82
16	+	+	+	+	8,75	4,09

Tabela 42- Aplicação do método de Yates para a segunda fase de ensaios correspondentes ao banho de zinco alcalino, a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	(4)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	1,43	3,09	9,70	22,85	65,43	16	4,09
<i>g</i>	1,66	6,61	13,15	42,58	2,47	8	0,31
<i>t</i>	3,24	4,15	17,12	1,61	23,35	8	2,92
<i>tg</i>	3,37	9,00	25,46	0,86	0,87	8	0,11
<i>i</i>	1,95	5,74	0,36	8,37	11,79	8	1,47
<i>ig</i>	2,20	11,38	1,25	14,98	1,27	8	0,16
<i>it</i>	4,00	8,06	0,24	0,65	5,03	8	0,63
<i>itg</i>	5,00	17,40	0,62	0,22	-0,21	8	-0,03
<i>z</i>	2,97	0,23	3,52	3,45	19,73	8	2,47
<i>zg</i>	2,77	0,13	4,85	8,34	-0,75	8	-0,09
<i>zt</i>	5,47	0,25	5,64	0,89	6,61	8	0,83
<i>ztg</i>	5,91	1,00	9,34	0,38	-0,43	8	-0,05
<i>zi</i>	3,77	-0,20	-0,10	1,33	4,89	8	0,61
<i>zig</i>	4,29	0,44	0,75	3,70	-0,51	8	-0,06
<i>zit</i>	8,65	0,52	0,64	0,85	2,37	8	0,30
<i>zitg</i>	8,75	0,10	0,42	-1,06	-1,1	8	-0,24

Tabela 43- Aplicação do método de Yates para a segunda fase de ensaios correspondentes ao banho de zinco alcalino, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	(4)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	0,97	2,06	6,22	14,05	33,27	16	2,08
<i>g</i>	1,09	4,16	7,83	19,22	1,47	8	0,18
<i>t</i>	2,07	2,50	7,48	0,55	11,47	8	1,43
<i>tg</i>	2,09	5,33	11,74	0,92	0,43	8	0,05
<i>i</i>	1,18	2,51	0,14	4,93	5,87	8	0,73
<i>ig</i>	1,32	4,97	0,41	6,54	0,59	8	0,07
<i>it</i>	2,53	3,83	0,30	0,03	2,35	8	0,29
<i>itg</i>	2,80	7,91	0,62	0,40	-0,33	8	-0,04
<i>z</i>	1,30	0,12	2,10	1,61	5,17	8	0,65
<i>zg</i>	1,21	0,02	2,83	4,26	0,37	8	0,05
<i>zt</i>	2,29	0,14	2,46	0,27	1,61	8	0,20
<i>ztg</i>	2,68	0,27	4,08	0,32	0,37	8	0,05
<i>zi</i>	1,74	-0,09	-0,10	0,73	2,65	8	0,33
<i>zig</i>	2,09	0,39	0,13	1,62	0,05	8	0,01
<i>zit</i>	3,82	0,35	0,48	0,23	0,89	8	0,11
<i>zitg</i>	4,09	0,27	-0,08	-0,56	-0,79	8	-0,10

III. Condições de operação da empresa

De igual modo ao banho de zinco-níquel, as duas fases de ensaios do banho de zinco alcalino também foram sujeitas a ensaios, correspondentes às condições de operação a que a empresa opera (Tabela 44).

Tabela 44- Valores obtidos para a resposta possível, face às condições de operação estipuladas pela Retacoat, a densidades de corrente de 4 A/dm² e 0,5 A/dm².

Fase	[Zn] (g/L)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Intensidade da corrente (A)	(y1)	
					4 A/dm ²	0,5 A/dm ²
1 ^a	9,98	25	10	1	3,54	2,19
2 ^a	7,00				2,67	1,69
	18,00				5,48	2,28

De modo sucinto, a maior espessura da camada de zinco alcalino depositada é alcançada na segunda fase de ensaios, 3,54 µm e 2,28 µm, para as densidades de corrente 4 A/dm² e 0,5 A/dm², respetivamente.

Com os ensaios realizados no banho de zinco alcalino torna-se possível verificar que para essa fase, a interação entre os quatro fatores em estudo (temperatura do banho, tempo de eletrodeposição, intensidade da corrente e concentração de zinco) originam espessuras significativamente superiores às obtidas pelas condições da empresa (8,75 µm para uma densidade de corrente de 4 A/dm² e 4,09 µm para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm²).

Anexo B- Resultados obtidos para as diferentes densidades de corrente relativamente ao banho de zinco-níquel

Como foi referido, apesar do estudo incidir na densidade de corrente de 1 A/dm², as restantes densidades de corrente possíveis de se obter, também se encontraram sujeitas ao mesmo estudo.

Este anexo encontra-se destinado às respostas obtidas para as diferentes densidades de corrente. A distribuição deste é dada pelas fases de ensaios que foram alvo de estudo no banho de zinco-níquel.

I. Primeira fase de ensaios

Para uma densidade de corrente de 4 A/dm² a matriz de planeamento experimental com os resultados obtidos face às duas respostas possíveis: espessura da camada de zinco-níquel depositada (y1) e percentagem em peso de níquel depositada na liga de zinco-níquel (y2), encontra-se na Tabela 45.

Tabela 45- Matriz de planeamento com os resultados obtidos, relativamente a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

Ensaio	<i>g</i>	<i>t</i>	<i>i</i>	(y1)	(y2)
1	—	—	—	4,90	13,80
2	+	—	—	5,76	13,90
3	—	+	—	5,93	14,40
4	+	+	—	6,25	13,20
5	—	—	+	6,85	14,21
6	+	—	+	7,46	13,70
7	—	+	+	9,17	13,70
8	+	+	+	7,69	14,20

Aplicando o método de Yates, foi possível obter uma estimativa associada aos efeitos principais em estudo, bem como, à interação entre eles.

Os valores obtidos para as estimativas encontram-se nas Tabelas 46 e 47, correspondentes à espessura da camada de zinco-níquel depositada e à percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, respetivamente.

As Figuras 21 e 22 correspondem aos gráficos de probabilidades normais, obtidos de acordo com a estimativa obtida para cada resposta possível, para uma densidade de corrente de 4 A/dm².

Tabela 46- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	4,90	10,66	22,84	54,01	8	6,75
<i>g</i>	5,93	12,18	31,17	0,31	4	0,08
<i>t</i>	5,76	14,31	1,18	4,07	4	1,02
<i>gt</i>	6,25	16,86	-0,87	-2,63	4	-0,66
<i>i</i>	6,85	0,86	1,52	8,33	4	2,08
<i>gi</i>	7,46	0,32	2,55	-2,05	4	-0,51
<i>ti</i>	9,17	0,61	-0,54	1,03	4	0,26
<i>tgi</i>	7,69	-1,48	-2,09	-1,55	4	-0,39

Tabela 47- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 2 (y2), a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

Efeito	(y2)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	13,80	27,70	55,30	111,11	8	13,88
<i>g</i>	14,40	27,60	55,81	-1,11	4	-0,28
<i>t</i>	13,90	27,61	-1,10	-0,11	4	-0,03
<i>gt</i>	13,20	27,90	-0,01	-0,29	4	-0,07
<i>i</i>	14,21	0,10	-0,10	0,51	4	0,13
<i>gi</i>	13,70	-1,20	-0,01	1,09	4	0,27
<i>ti</i>	13,70	-0,51	-1,30	0,09	4	0,02
<i>tgi</i>	14,20	0,50	1,01	2,31	4	0,58

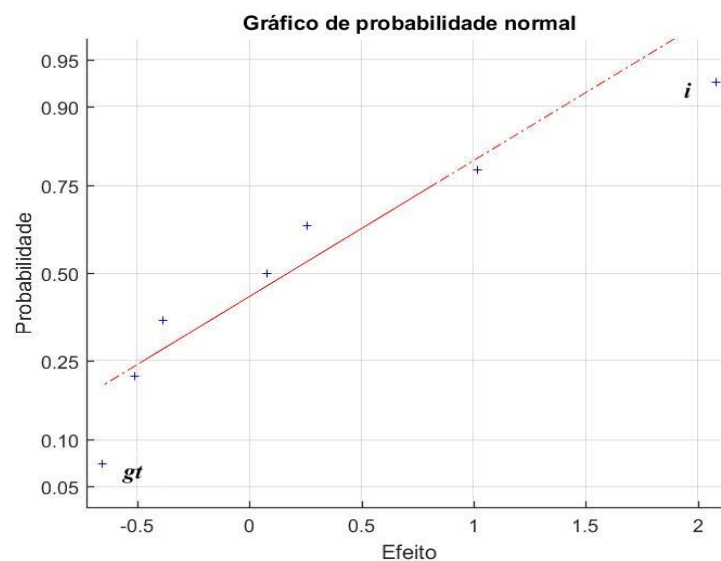


Figura 21- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

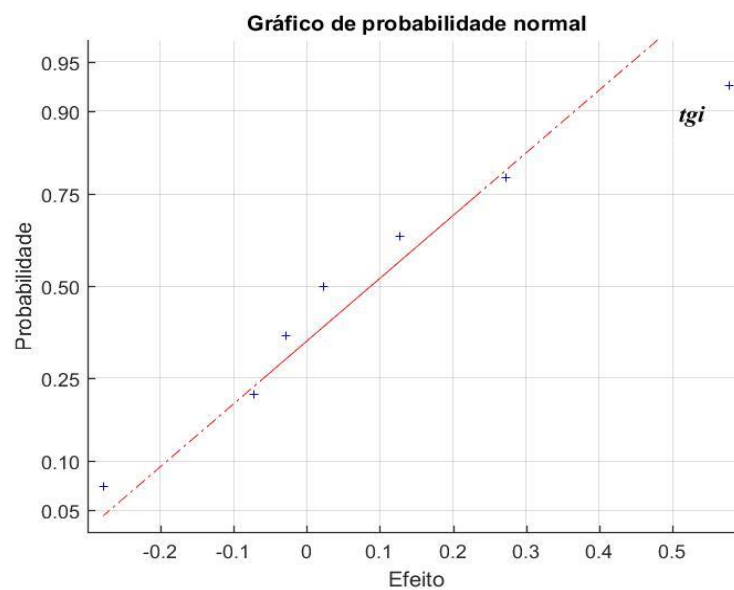


Figura 22- Variação dos efeitos acerca percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel, a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

Perante os níveis escolhidos para os fatores em estudo na primeira fase de ensaios, pode-se verificar pelas Figuras acima apresentadas, que para uma densidade de 4 A/dm², o fator intensidade da corrente e a interação entre a temperatura do banho e tempo de eletrodeposição, revelam alguma influência sobre a resposta: espessura da camada de zinco-níquel depositada.

Relativamente à segunda resposta em estudo (percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel), a interação entre os três fatores em estudo traduz significância no processo.

Do mesmo modo, o estudo foi elaborado para as duas densidades de corrente em falta: 2 A/dm² e 0,5 A/dm². As Tabelas e Figuras que se seguem correspondem às densidades referidas.

Tabela 48- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), para uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	2,97	6,35	14,47	33,87	8	4,23
<i>g</i>	3,38	8,12	19,40	1,03	4	0,26
<i>t</i>	3,78	8,64	0,97	3,89	4	0,97
<i>gt</i>	4,34	10,76	0,06	-0,99	4	-0,25
<i>i</i>	4,02	0,41	1,77	4,93	4	1,23
<i>gi</i>	4,62	0,56	2,12	-0,91	4	-0,23
<i>ti</i>	5,65	0,60	0,15	0,35	4	0,09
<i>tgi</i>	5,11	-0,54	-1,14	-1,29	4	-0,32

Tabela 49- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 2 (y2), para uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Efeito	(y2)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	15,10	29,90	59,10	115,00	8	14,38
<i>g</i>	14,80	29,20	55,90	0,00	4	0,00
<i>t</i>	14,50	28,10	-0,10	-1,00	4	-0,25
<i>gt</i>	14,70	27,80	0,10	2,40	4	0,60
<i>i</i>	14,50	-0,30	-0,70	-3,20	4	-0,80
<i>gi</i>	13,60	0,20	-0,30	0,20	4	-0,05
<i>ti</i>	13,40	-0,90	0,50	0,40	4	0,10
<i>tgi</i>	14,40	1,00	1,90	1,40	4	0,35

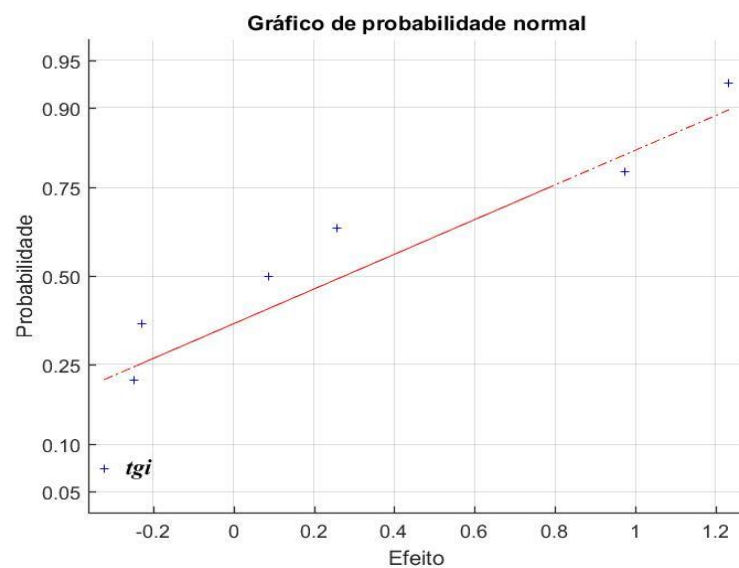


Figura 23- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

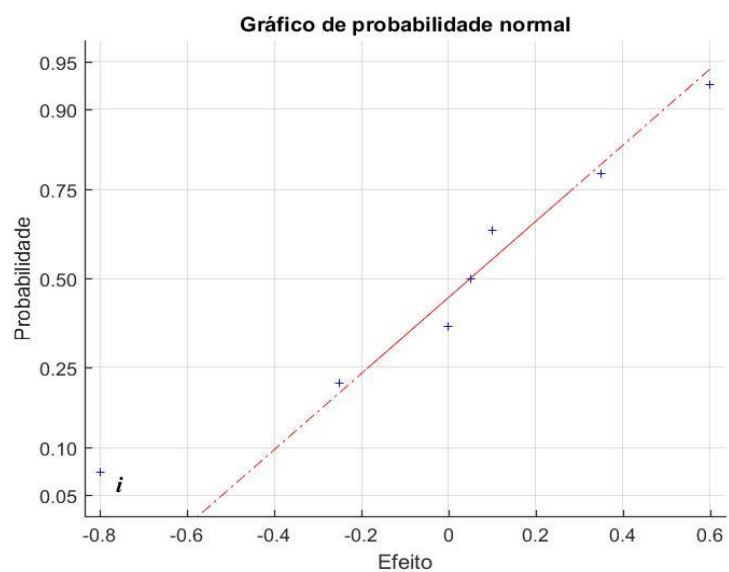


Figura 24- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Tabela 50- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	1,48	3,18	6,56	15,39	8	1,92
<i>g</i>	1,70	3,38	8,83	-0,05	4	-0,01
<i>t</i>	1,65	3,92	0,30	1,19	4	0,30
<i>gt</i>	1,73	4,91	-0,35	-0,25	4	-0,06
<i>i</i>	2,02	0,22	0,20	2,27	4	0,57
<i>gi</i>	1,90	0,08	0,99	-0,65	4	-0,16
<i>ti</i>	2,57	-0,12	-0,14	0,79	4	0,20
<i>tgi</i>	2,34	-0,23	-0,11	0,03	4	0,01

Tabela 51- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 2 (y2), para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

Efeito	(y2)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	17,70	31,70	62,80	122,80	8	15,35
<i>g</i>	14,00	31,10	60,00	-5,20	4	-1,30
<i>t</i>	17,50	29,80	-7,60	-0,20	4	-0,05
<i>gt</i>	13,60	30,20	2,40	-6,20	4	-1,55
<i>i</i>	12,80	-3,70	-0,60	-2,80	4	-0,70
<i>gi</i>	17,00	-3,90	0,40	10,00	4	2,50
<i>ti</i>	16,00	4,20	-0,20	1,00	4	0,25
<i>tgi</i>	14,20	-1,80	-6,00	-5,80	4	-1,45

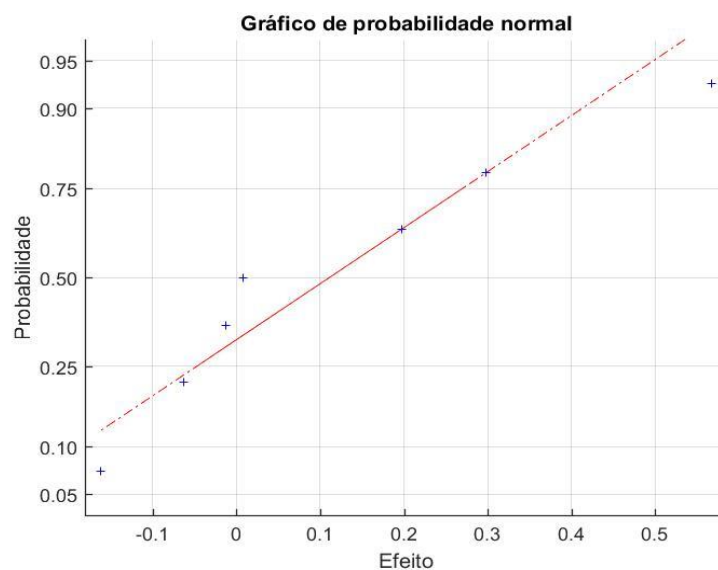


Figura 25- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

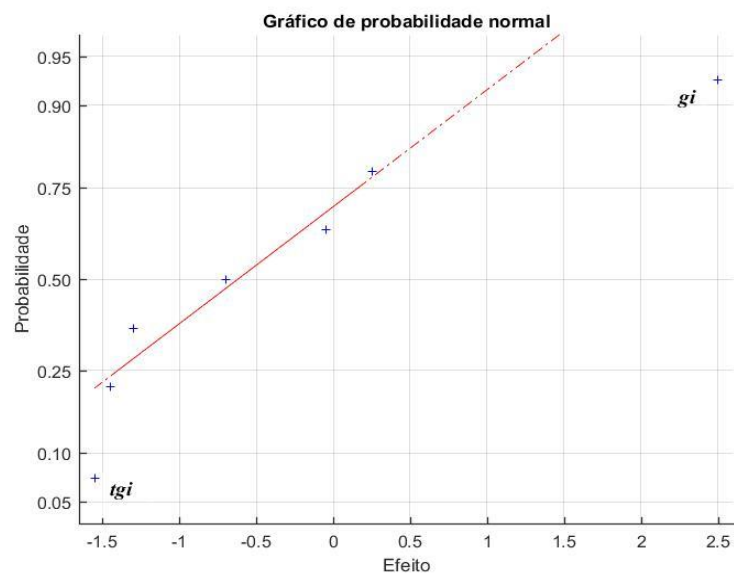


Figura 26- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

Para uma densidade de corrente de 2 A/dm² é possível concluir que a interação dos três fatores possui influência perante a resposta y1 (espessura da camada de zinco-níquel depositada). A intensidade da corrente aplicada possui impacto sobre a resposta y2 em estudo: percentagem em peso de níquel na liga de zinco-níquel.

Relativamente à densidade de corrente de $0,5 \text{ A/dm}^2$, nenhum dos fatores em estudo é significativo no processo perante a resposta 1 (espessura da camada de zinco-níquel depositada). A interação dos três fatores em estudo, bem como, a interação entre a temperatura e a intensidade da corrente, revelam influência na resposta 2: percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel.

II. Segunda fase de ensaios

Tal como se procedeu ao estudo para uma densidade da corrente de 1 A/dm^2 , também foi possível efetuá-lo para as restantes densidades de corrente possíveis.

Assim nas Tabelas que se seguem, estão presentes as estimativas para os diferentes fatores em estudo, obtidas a partir do método de Yates. As ilustrações abaixo presentes, servem para provar se existe a possibilidade de algum efeito apresentar significância face ao processo em estudo.

Tabela 52- Estimativas obtidas face às respostas em estudo, y_1 e y_2 , perante uma espessura de 4 A/dm^2 .

Efeito	Estimativa(y_1)	Estimativa (y_2)	Efeito	Estimativa (y_1)	Estimativa (y_2)
<i>z</i>	2,48	-6,12	<i>zng</i>	-0,03	0,09
<i>n</i>	-0,23	0,99	<i>znt</i>	0,03	0,08
<i>g</i>	0,06	0,28	<i>zni</i>	0,17	-0,12
<i>t</i>	1,54	-0,28	<i>zgt</i>	-0,02	-0,06
<i>i</i>	1,13	0,24	<i>zgi</i>	-0,02	0,27
<i>zn</i>	-0,38	0,54	<i>zti</i>	-0,29	-0,22
<i>zg</i>	-0,42	-0,09	<i>ngt</i>	0,13	0,11
<i>zt</i>	-0,12	0,04	<i>ngi</i>	0,06	-0,04
<i>zi</i>	0,41	-0,21	<i>nti</i>	0,19	-0,08
<i>ng</i>	-0,08	0,12	<i>gti</i>	-0,23	0,08
<i>nt</i>	0,22	-0,09	<i>zngt</i>	0,31	-0,14
<i>ni</i>	0,16	0,13	<i>zngi</i>	0,22	-0,02
<i>gt</i>	-0,34	-0,31	<i>znti</i>	0,28	-0,06
<i>gi</i>	-0,37	-0,11	<i>zgti</i>	-0,31	-0,17
<i>ti</i>	-0,02	0,21	<i>ngti</i>	-0,18	-0,18
			<i>zngti</i>	0,31	-0,03

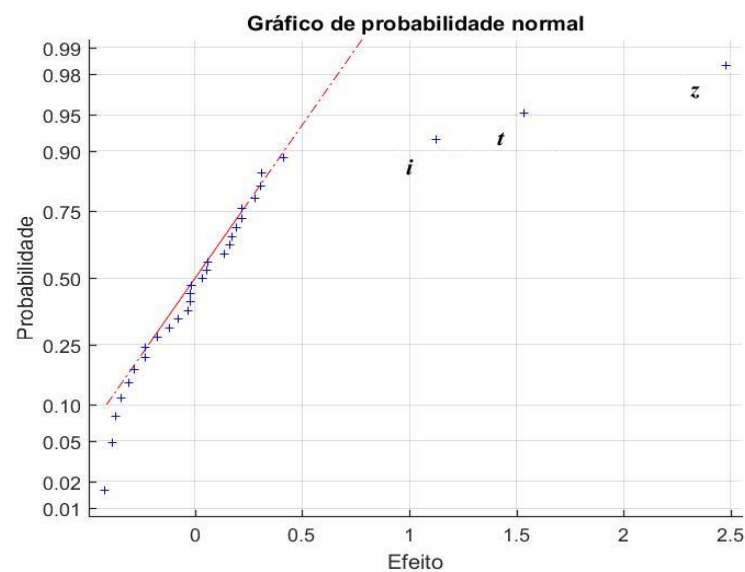


Figura 27- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

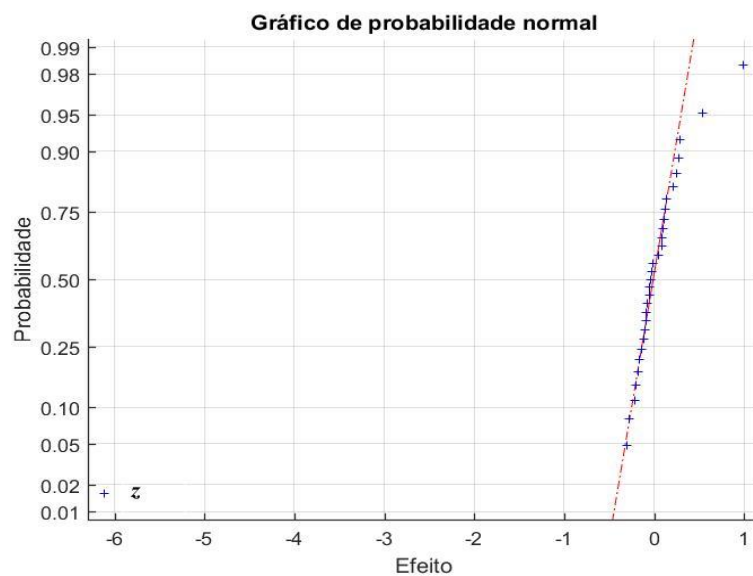


Figura 28- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

Tabela 53- Estimativas obtidas face às respostas em estudo, y1 e y2, perante uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Efeito	Estimativa(y1)	Estimativa (y2)	Efeito	Estimativa (y1)	Estimativa (y2)
<i>z</i>	0,27	-3,94	<i>zng</i>	0,07	-0,05
<i>n</i>	-0,10	0,73	<i>znt</i>	0,02	-0,44
<i>g</i>	0,11	0,11	<i>zni</i>	-0,05	-0,59
<i>t</i>	0,69	-0,18	<i>zgt</i>	-0,06	0,05
<i>i</i>	0,62	-0,30	<i>zgi</i>	-0,12	0,28
<i>zn</i>	-0,16	0,88	<i>zti</i>	0,00	-0,04
<i>zg</i>	-0,22	0,39	<i>ngt</i>	0,03	0,31
<i>zt</i>	-0,14	0,15	<i>ngi</i>	0,12	0,41
<i>zi</i>	0,16	-1,00	<i>nti</i>	0,02	-0,05
<i>ng</i>	-0,01	0,23	<i>gti</i>	-0,16	-0,19
<i>nt</i>	0,08	0,14	<i>zngt</i>	0,10	-0,19
<i>ni</i>	-0,13	-0,14	<i>zngi</i>	0,19	-0,41
<i>gt</i>	-0,20	0,00	<i>znti</i>	0,09	0,13
<i>gi</i>	-0,28	0,00	<i>zgti</i>	-0,14	-0,09
<i>ti</i>	-0,03	0,14	<i>ngti</i>	-0,14	-0,23
			<i>zngti</i>	0,13	-0,02

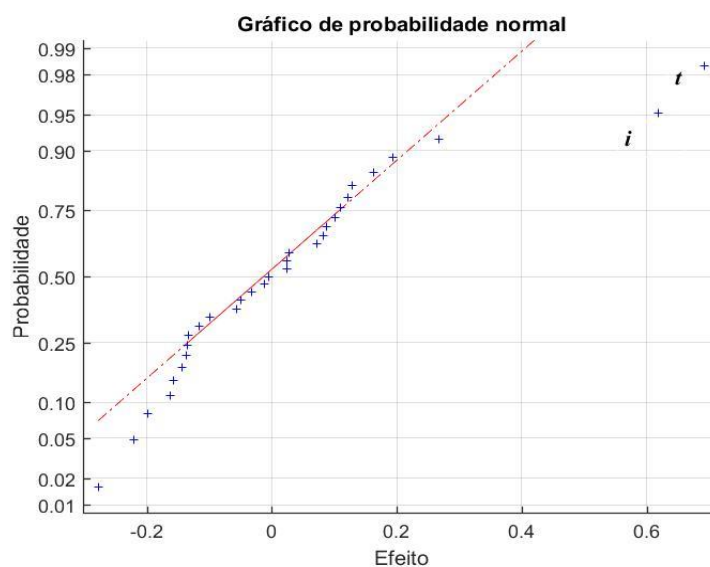


Figura 29- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

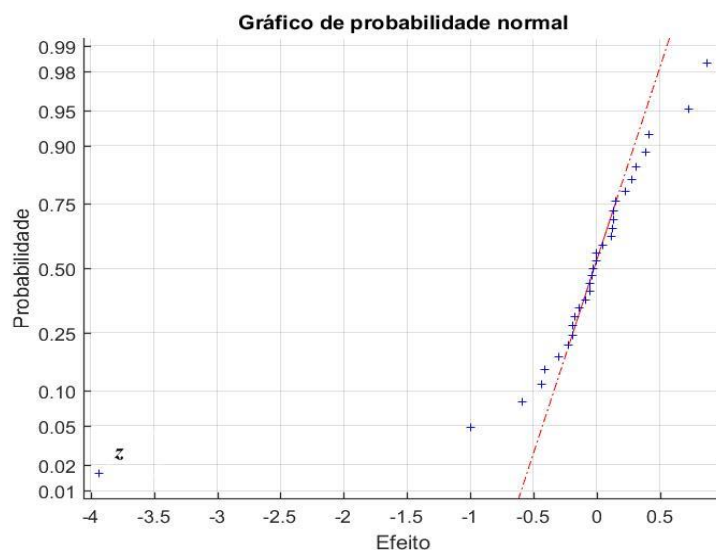


Figura 30- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Tabela 54- Estimativas obtidas face às respostas em estudo, y1 e y2, perante uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

Efeito	Estimativa(y1)	Estimativa (y2)	Efeito	Estimativa (y1)	Estimativa (y2)
<i>z</i>	−0,10	−0,74	<i>zng</i>	0,02	−0,28
<i>n</i>	−0,05	1,63	<i>znt</i>	0,01	0,44
<i>g</i>	0,09	−0,81	<i>zni</i>	0,07	−0,47
<i>t</i>	0,26	−1,36	<i>zgt</i>	−0,02	0,08
<i>i</i>	0,03	−0,69	<i>zgi</i>	−0,04	0,04
<i>zn</i>	−0,02	−0,32	<i>zti</i>	−0,06	0,12
<i>zg</i>	−0,02	1,09	<i>ngt</i>	0,09	0,03
<i>zt</i>	−0,08	0,64	<i>ngi</i>	0,00	−0,03
<i>zi</i>	−0,12	−0,09	<i>nti</i>	0,00	−0,53
<i>ng</i>	−0,07	0,07	<i>gti</i>	−0,04	−0,54
<i>nt</i>	0,07	0,39	<i>zngt</i>	0,01	−0,92
<i>ni</i>	0,00	0,83	<i>zngi</i>	0,11	−0,88
<i>gt</i>	−0,03	−1,07	<i>znti</i>	0,05	0,17
<i>gi</i>	−0,09	0,34	<i>zgti</i>	−0,04	0,31
<i>ti</i>	0,01	−0,63	<i>ngti</i>	−0,05	0,36
			<i>zngti</i>	0,06	−1,19

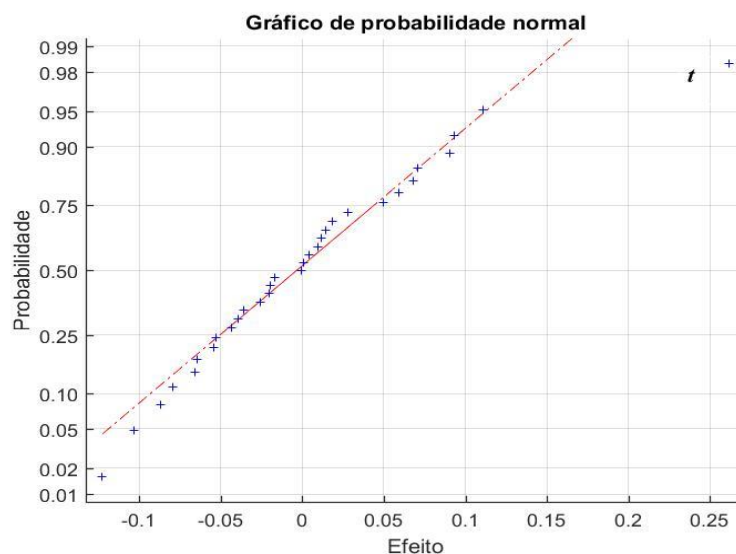


Figura 31- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

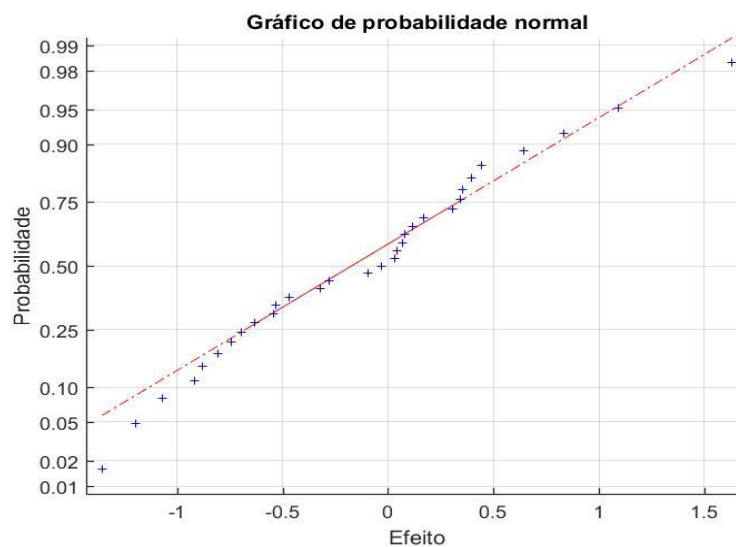


Figura 32- Variação dos efeitos acerca da percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

Em resumo, para uma densidade de 4 A/dm², os fatores intensidade da corrente, tempo de eletrodeposição e concentração de zinco, revelam significância no processo perante a resposta: espessura da camada de zinco-níquel depositada. Para a segunda resposta em estudo (percentagem em peso de níquel presente na liga de zinco-níquel), a concentração de zinco é o único fator a revelar influência no processo em estudo.

Para a densidade de 2 A/dm², a intensidade da corrente e o tempo de eletrodeposição possuem influência na resposta 1 (y1) em estudo. Relativamente à resposta 2 (y2), o único fator a mostrar significância no processo é a concentração de zinco.

Por fim, para a densidade de 0,5 A/dm², apenas a resposta 1 (y1) possui um fator que seja significativo no processo em estudo, sendo este, o tempo de eletrodeposição.

III. Terceira fase de ensaios

Na terceira fase de ensaios correspondente ao banho de zinco-níquel, o método de estudo incidido já foi diferente. Tratando-se de três níveis quantitativos para apenas dois fatores em estudo, foi realizada uma análise de variância perante os resultados obtidos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada.

Os resultados que se seguem, são referentes às diferentes densidades de corrente colocadas em estudo.

Tabela 55- Resultados obtidos para a espessura da camada de Zn-Ni depositada, para densidades de corrente de 4 A/dm², 2 A/dm² e 0,5 A/dm².

Ensaio	(t)	(i)	(y1)		
			4 A/dm ²	2 A/dm ²	0,5 A/dm ²
1	11	1,3	6,12	2,68	0,92
2	15	1,3	8,19	3,84	1,40
3	19	1,3	11,1	5,49	1,89
4	11	1,5	6,82	3,06	1,01
5	15	1,5	9,57	4,38	1,60
6	19	1,5	11,60	5,57	1,81
7	11	1,7	6,80	3,35	1,22
8	15	1,7	9,90	5,07	1,49
9	19	1,7	13,0	6,73	1,86

Tabela 56- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

<i>Análise de variância</i>						
Fonte de variação	SQ	g. l.	MQ	F _{calc}	Valor p	F _{crít}
Fator B- Intensidade	3,11	2	1,55	7,83	0,04	6,94
Fator A- Tempo	42,45	2	21,23	106,94	$3,37 \times 10^{-4}$	6,94
Erro	0,79	4	0,20			
Total	46,36	8				

Tabela 57- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

<i>Análise de variância</i>						
Fonte de variação	SQ	g. l.	MQ	F _{calc}	Valor p	F _{crít}
Fator B - Intensidade	1,72	2	0,86	14,68	0,01	6,94
Fator A – Tempo	12,62	2	6,31	107,99	$3,31 \times 10^{-4}$	6,94
Erro	0,23	4	0,06			
Total	14,57	8				

Tabela 58- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

<i>Análise de variância</i>						
Fonte de variação	SQ	g. l.	MQ	F _{calc}	Valor p	F _{crít}
Fator B - Intensidade	0,02	2	0,01	0,90	0,47	4,32
Fator A - Tempo	0,98	2	0,49	36,36	$2,34 \times 10^{-3}$	4,32
Erro	0,05	4	0,01			
Total	1,05	8				

De modo resumido, quanto mais próximo se encontrar de zero o *valor p*, mais significativo é o fator em estudo. Tal como acontece para uma densidade de corrente de 1 A/dm², as três densidades de corrente aqui presentes, apresentam o *valor p* próximo de zero em relação ao tempo, pelo que, é possível concluir que o tempo é um fator crucial para chegar à otimização do processo.

Relativamente à intensidade da corrente aplicada nos ensaios, não é possível chegar a uma conclusão exata. Tal se deve ao *valor p* obtido, que por ser superior ou próximo do nível

de significância arbitrado ($\alpha = 5 \%$), afasta a hipótese de o fator em questão possuir alguma significância.

IV. Quarta fase de ensaios

A quarta fase de ensaios foi elaborada de modo a verificar se a intensidade da corrente aplicada nos ensaios teria realmente alguma influência quando comparada com um outro fator, a temperatura.

Deste modo, as Tabelas que se seguem são referentes às diferentes densidades de corrente em estudo e permitiram chegar a uma conclusão face ao objetivo identificado.

Tabela 59- Resultados obtidos para a espessura da camada de Zn-Ni depositada, para densidades de corrente de 4 A/dm², 2 A/dm² e 0,5 A/dm².

Ensaio	(g)	(i)	(y1)		
			4 A/dm ²	2 A/dm ²	0,5 A/dm ²
1	21	1,3	8,27	3,99	1,33
2	25	1,3	9,27	4,32	1,33
3	29	1,3	10,10	4,39	1,43
4	21	1,5	9,99	4,78	1,41
5	25	1,5	10,50	4,71	1,68
6	29	1,5	11,00	5,12	1,52
7	21	1,7	10,60	5,10	1,36
8	25	1,7	11,30	5,83	2,00
9	29	1,7	12,50	6,36	1,88

Tabela 60- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 4 A/dm².

Análise de variância						
Fonte de variação	SQ	g. l.	MQ	F _{calc}	Valor p	F _{crít}
Fator B - Intensidade	7,67	2	3,83	53,66	$1,29 \times 10^{-3}$	4,32
Fator A - Temperatura	3,75	2	1,88	26,25	$5,01 \times 10^{-3}$	4,32
Erro	0,29	4	0,07			
Total	11,70	8				

Tabela 61- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

<i>Análise de variância</i>						
Fonte de variação	SQ	g. l.	MQ	F_{calc}	$Valor\ p$	F_{crit}
Fator B - Intensidade	3,54	2	1,77	22,07	$6,91 \times 10^{-3}$	4,32
Fator A - Temperatura	0,67	2	0,33	4,15	$1,06 \times 10^{-1}$	4,32
Erro	0,32	4	0,08			
Total	4,53	8				

Tabela 62- Análise de variância para os fatores em estudo, a uma densidade de corrente de 0,5 A/dm².

<i>Análise de variância</i>						
Fonte de variação	SQ	g. l.	MQ	F_{calc}	$Valor\ p$	F_{crit}
Fator B - Intensidade	0,22	2	0,11	3,68	0,12	4,32
Fator A - Temperatura	0,15	2	0,08	2,58	0,19	4,32
Erro	0,12	4	0,03			
Total	0,50	8				

Em modo conclusivo, através das análises de variância efetuadas às diferentes densidades de corrente, é possível verificar que para uma densidade de 4 A/dm² os fatores temperatura e intensidade da corrente aplicada, possuem influência na espessura da camada de zinco-níquel.

No entanto para uma densidade de 2 A/dm², verifica-se que a temperatura já não possui qualquer influência, dado que o *valor p* possui um valor superior ao nível de significância estipulado.

Por fim, para uma densidade de corrente de 0,5 A/dm², nenhum dos fatores tem influência perante as respostas obtidas através de raios-X.

Anexo C- Resultados obtidos para as diferentes densidades de corrente relativamente ao banho de zinco alcalino

De igual modo que para o banho de zinco-níquel, o banho de zinco alcalino também foi alvo de estudo para as diferentes densidades de corrente.

Este anexo destina-se a mostrar os resultados obtidos para uma densidade de corrente de 2 A/dm² e apresentar as conclusões retiradas.

I. Primeira fase de ensaios

Numa primeira fase de ensaios acerca deste banho, os fatores em estudo foram três: temperatura, tempo e intensidade da corrente. Estes traduziram-se em respostas que foram devidamente avaliadas.

A matriz de planeamento face a esta fase de ensaios, o método de Yates para obter as estimativas associadas aos efeitos em estudo, e, os gráficos de distribuição de probabilidade normal de modo a verificar se algum efeito tem significância no banho de zinco alcalino, encontram-se a seguir apresentados.

Tabela 63- Matriz de planeamento experimental juntamente com os resultados obtidos, relativamente a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Ensaio	<i>i</i>	<i>t</i>	<i>g</i>	(y1)
1	—	—	—	2,03
2	—	—	+	2,24
3	—	+	—	3,40
4	—	+	+	3,21
5	+	—	—	2,37
6	+	—	+	2,42
7	+	+	—	3,26
8	+	+	+	3,70

Tabela 64- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), para uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	2,03	4,27	10,88	22,63	8	2,83
<i>g</i>	2,24	6,61	11,75	0,51	4	0,13
<i>t</i>	3,40	4,79	0,02	4,51	4	1,13
<i>tg</i>	3,21	6,96	0,49	-0,01	4	0,00
<i>i</i>	2,37	0,21	2,34	0,87	4	0,22
<i>gi</i>	2,42	-0,19	2,17	0,47	4	0,12
<i>ti</i>	3,26	0,05	-0,40	-0,17	4	-0,04
<i>tgi</i>	3,70	0,44	0,39	0,79	4	0,20

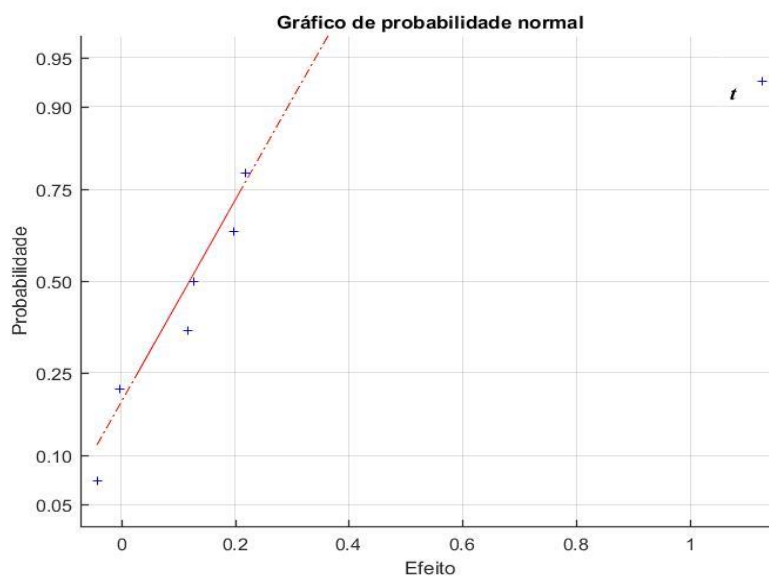


Figura 33- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Perante os resultados apresentados é possível verificar através do gráfico de probabilidade normal que o único fator que é significativamente diferente de zero, ou seja, possui significância no processo, é o tempo.

II. Segunda fase de ensaios

Na segunda fase de ensaios os fatores em estudo foram quatro: tempo, temperatura, intensidade da corrente e concentração de zinco, estes com dois níveis quantitativos a serem testados.

Deste modo, as respostas obtidas para uma densidade de corrente de 2 A/dm² encontram-se a seguir apresentadas.

Tabela 65- Matriz de planeamento experimental juntamente com os resultados obtidos, relativamente a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Ensaio	<i>z</i>	<i>i</i>	<i>t</i>	<i>g</i>	(y1)
1	–	–	–	–	1,19
2	–	–	–	+	1,41
3	–	–	+	–	2,77
4	–	–	+	+	2,79
5	–	+	–	–	1,65
6	–	+	–	+	1,82
7	–	+	+	–	3,38
8	–	+	+	+	4,18
9	+	–	–	–	2,18
10	+	–	–	+	2,05
11	+	–	+	–	3,76
12	+	–	+	+	4,49
13	+	+	–	–	2,94
14	+	+	–	+	3,44
15	+	+	+	–	6,62
16	+	+	+	+	6,88

Tabela 66- Resultados obtidos a partir do método de Yates acerca da resposta 1 (y1), para uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	(4)	Divisor	Estimativa
<i>Média_r</i>	1,19	2,60	8,16	19,19	51,55	16	3,22
<i>g</i>	1,41	5,56	11,03	32,36	2,57	8	0,32
<i>t</i>	2,77	3,47	12,48	1,21	18,19	8	2,27
<i>tg</i>	2,79	7,56	19,88	1,36	1,05	8	0,13
<i>i</i>	1,65	4,23	0,24	7,05	10,27	8	1,28
<i>gi</i>	1,82	8,25	0,97	11,14	0,89	8	0,11
<i>ti</i>	3,38	6,38	0,60	0,43	4,23	8	0,53
<i>tgi</i>	4,18	13,50	0,76	0,62	-0,27	8	-0,03
<i>z</i>	2,18	0,22	2,96	2,87	13,17	8	1,65
<i>zg</i>	2,05	0,02	4,09	7,40	0,15	8	0,02
<i>zt</i>	3,76	0,17	4,02	0,73	4,09	8	0,51
<i>ztg</i>	4,49	0,80	7,12	0,16	0,19	8	0,02
<i>zi</i>	2,94	-0,13	-0,20	1,13	4,53	8	0,57
<i>zgi</i>	3,44	0,73	0,63	3,10	-0,57	8	-0,07
<i>zti</i>	6,62	0,50	0,86	0,83	1,97	8	0,25
<i>ztgi</i>	6,88	0,26	-0,24	-1,10	-1,93	8	-0,24

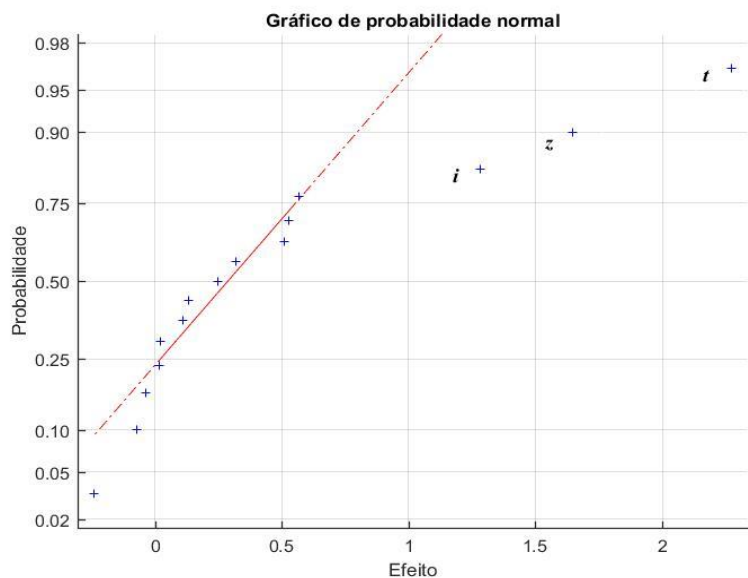


Figura 34- Variação dos efeitos acerca da espessura da camada de zinco-níquel depositada, a uma densidade de corrente de 2 A/dm².

Face a uma densidade de corrente de 2 A/dm^2 é possível concluir através do gráfico de probabilidade normal, que o fator que contribui mais significativamente para a resposta, é o tempo.

A intensidade da corrente a aplicar e a concentração de zinco também são dois fatores a ter em conta perante a densidade de corrente em estudo.

Anexo D- Exemplos de cálculo

❖ Aplicação do método de Yates

O método de Yates foi utilizado para a análise dos resultados obtidos nos planeamentos experimentais. Assim, tomou-se como exemplo a primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, no qual os fatores em estudo foram a temperatura (g), tempo (t) e intensidade da corrente (i), encontrando-se perante dois níveis quantitativos. A Tabela 67 refere-se a um exemplo de três fatores a dois níveis.

Tabela 67- Matriz de planeamento fatorial a dois níveis, para a primeira fase de ensaios sobre o banho de zinco-níquel.

Ensaio	g	t	i	(y1)
1	—	—	—	2,08
3	+	—	—	2,47
2	—	+	—	2,36
4	+	+	—	2,34
5	—	—	+	2,59
6	+	—	+	3,09
7	—	+	+	3,56
8	+	+	+	3,21

Para estimar o efeito da mudança da temperatura na resposta (por exemplo), é necessário procurar quando a temperatura varia no nível estipulado e os outros fatores permanecem constantes. Tal corresponde aos pares de ensaios (1,2), (3,4), (5,6) e (7,8).

Um método rápido para calcular os efeitos dos fatores é o método de Yates, este é apresentado pela Tabela 68, sendo que os valores obtidos na tabela serão explicados a seguir.

Tabela 68- Demonstração da aplicação do método de Yates face à resposta 1 (y1).

Efeito	(y1)	(1)	(2)	(3)	Divisor	Estimativa
—	2,08	4,55	9,25	21,7	8	2,71
<i>g</i>	2,47	4,70	12,50	0,52	4	0,13
<i>t</i>	2,36	5,68	0,37	1,24	4	0,31
<i>tg</i>	2,34	6,77	0,15	−1,26	4	−0,32
<i>i</i>	2,59	0,39	0,15	3,20	4	0,80
<i>gi</i>	3,09	−0,02	1,09	−0,22	4	−0,06
<i>ti</i>	3,56	0,50	−0,41	0,94	4	0,24
<i>gti</i>	3,21	−0,35	−0,85	−0,44	4	−0,11

Assim para a obtenção do contraste (1) os valores dessa coluna advêm da soma e subtração dos pares adjacentes.

$$\begin{array}{ll}
 2,08 + 2,47 = 4,55 & 2,47 - 2,08 = 0,39 \\
 2,36 + 2,34 = 4,70 & 2,34 - 2,36 = -0,02 \\
 2,59 + 3,09 = 5,68 & 3,09 - 2,59 = 0,50 \\
 3,56 + 3,21 = 6,77 & 3,21 - 3,56 = -0,35
 \end{array}$$

Para o caso do contraste (2) os valores obtêm-se do mesmo modo, mas referente ao conjunto de pares obtidos no contraste (1), e assim simultaneamente.

Deste modo é possível chegar aos valores do contraste (3), e são estes valores os cruciais para a obtenção de uma estimativa dos efeitos.

A estimativa para o efeito da temperatura, por exemplo, é obtida da seguinte forma:

$$estimativa_g = \frac{0,52}{4} = 0,13$$

Ou seja, para cada estimativa é necessário dividir o valor obtido no contraste (3) pelo número presente no divisor.

Só assim é possível obter uma estimativa associada a cada efeito e interação entre efeitos.

❖ Obtenção do gráfico de distribuição de probabilidade normal

O gráfico de probabilidade normal apresentado durante este estudo, foi obtido através do programa *Matlab*, mas também pode ser obtido manualmente, admitindo que a probabilidade de ocorrência para todos os efeitos é a mesma e com uma distribuição normal.

O gráfico em questão é de probabilidade cumulativa em função das estimativas obtidas para os efeitos em estudo.

Usando como exemplo a mesma fase de ensaios que anteriormente, e face às estimativas obtidas, a Tabela que se segue mostra o procedimento necessário a efetuar.

Tabela 69- Tabela destinada à obtenção da probabilidade cumulativa das estimativas obtidas.

Estimativas	Estimativas ordenadas	Efeito	Número	Probabilidade cumulativa
0,13	−0,32	<i>tg</i>	1	0,07
0,31	−0,11	<i>tgi</i>	2	0,21
−0,32	−0,06	<i>gi</i>	3	0,36
0,80	0,13	<i>g</i>	4	0,50
−0,06	0,24	<i>ti</i>	5	0,64
0,24	0,31	<i>t</i>	6	0,79
−0,11	0,80	<i>i</i>	7	0,93

Ou seja, é necessário ordenar por ordem crescente os valores correspondentes às estimativas obtidas e cada uma das estimativas é numerada de acordo com a ordem em que se encontra.

$$Prob_g = \frac{4 - 0,5}{7} = 0,50$$

Por fim, a probabilidade cumulativa é dada pelo número *i* correspondente à estimativa do efeito em causa e sua subtração por 0,5 e posterior divisão por *n* efeitos possíveis.

❖ Aplicação da ANOVA

Foi necessário proceder à análise de variância para a terceira e quarta fase de ensaios referentes ao banho de zinco-níquel.

A Tabela que se segue apresenta os valores obtidos através da análise de variância. A explicação de como se calculam é dada a seguir.

Tabela 70- Análise de variância acerca da quarta fase de ensaios em um banho de Zn-Ni.

Fonte de variação	Soma dos quadra- dos (SQ)	g.l.	Soma média dos quadrados (MQ)	F_{calc}
Entre grupos– Fator A	0,47	2,00	0,24	4,03
Entre grupos– Fator B	1,26	2,00	0,63	10,74
Erro	0,23	4,00	0,06	
Total	1,97	8,00		

A soma dos quadrados entre os grupos ou níveis do fator A (SQA) é dada por:

$$SQ_A = b \sum_{i=1}^a (\bar{x}i. - \bar{\bar{x}})^2 \quad (D. 1)$$

Em que,

$$\bar{x}i. = \frac{1}{b} \sum_{j=1}^b x_{ij} \quad (D. 2) \quad \text{e} \quad \bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{j=1}^b \bar{x}j. + \sum_{i=1}^a \bar{x}i.}{a + b} \quad (D. 3)$$

b e a são o número de níveis atribuídos ao fator B e A em estudo, respetivamente. Em relação a x_{ij} trata-se do resultado obtido face ao fator i e j em estudo, $\bar{x}i.$ e $\bar{x}j.$ corresponde à média amostral do fator i e j , respetivamente

De modo similar, a soma dos quadrados entre os níveis do fator B (SQB) é dada por:

$$SQ_B = a \sum_{j=1}^b (\bar{x}j. - \bar{\bar{x}})^2 \quad (D. 4)$$

Em que,

$$\bar{x}.j = \frac{1}{a} \sum_{j=1}^a x_{ij} \quad (\text{D.5})$$

A variação das flutuações aleatórias dentro dos grupos, ou erro (SQ_E), é obtida através da seguinte equação:

$$SQ_E = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (x_{ij} - \bar{x}i. - \bar{x}.j + \bar{\bar{x}})^2 \quad (\text{D.6})$$

A soma dos quadrados total (SQ_T) é dada pela soma das três anunciadas anteriormente.

Face aos graus de liberdade, também é possível saber como se calcula. As equações para estes são a seguir apresentadas e dependem da fonte de variação.

$$g.l._A = a - 1 \quad (\text{D.7})$$

$$g.l._B = b - 1 \quad (\text{D.8})$$

$$g.l._E = (a - 1)(b - 1) \quad (\text{D.9})$$

$$g.l._T = ab - 1 \quad (\text{D.10})$$

A soma média dos quadrados (MQ) também irá depender da fonte de variação e é dada pelas equações a seguir enunciadas.

$$MQ_A = \frac{SQ_A}{a - 1} \quad (\text{D.11})$$

$$MQ_B = \frac{SQ_B}{b - 1} \quad (\text{D.12})$$

$$MQ_E = \frac{SQ_E}{(a - 1)(b - 1)} \quad (\text{D.13})$$

A razão F face aos fatores A e B em estudo é dada por:

$$F_A = \frac{MQ_A}{MQ_E} \quad (D.14)$$

e

$$F_B = \frac{MQ_B}{MQ_E} \quad (D.15)$$

Tomando como exemplo a quarta fase de ensaios acerca de um banho de zinco-níquel, as respostas obtidas através de raios-X relativamente à espessura da camada de Zn – Ni depositada, encontram-se na Tabela 71. O exemplo de cálculo face a estes valores encontra-se a seguir.

Tabela 71- Tabela auxiliar para a elaboração da análise de variância.

		Fator A- Temperatura			
		21	25	29	$\bar{x}.j$
Fator B- Intensi- dade da corrente	1,3	3,04	3,27	3,63	3,31
	1,5	3,73	3,76	3,84	3,78
	1,7	3,65	4,42	4,62	4,23
	$\bar{x}i.$	3,47	3,82	4,03	3,77

Para este exemplo tem-se três níveis quantitativos atribuídos a cada fator, o fator A– Temperatura e o fator B– Intensidade da corrente.

Os cálculos a seguir apresentados são exemplo de como se aplica as equações anteriormente dadas.

$$\bar{x}1. = \frac{1}{b} \sum_{i=1}^b x_{ij} = \frac{3,04 + 3,73 + 3,65}{3} = 3,47$$

$$\bar{x}.1 = \frac{1}{a} \sum_{i=1}^a x_{ij} = \frac{3,04 + 3,27 + 3,63}{3} = 3,31$$

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{j=1}^b \bar{x}j. + \sum_{i=1}^a \bar{x}i.}{a + b} = \frac{3,47 + 3,82 + 4,03 + 3,31 + 3,78 + 4,23}{6} = 3,77$$

$$SQ_A = b \sum_{i=1}^a (\bar{x}i. - \bar{\bar{x}})^2 = 3 \times ((3,47 - 3,77)^2 + (3,82 - 3,77)^2 + (4,03 - 3,77)^2)$$

$$\Leftrightarrow SQ_A = 0,47$$

$$SQ_B = a \sum_{j=1}^b (\bar{x}j. - \bar{\bar{x}})^2 = 3 \times ((3,31 - 3,77)^2 + (3,78 - 3,77)^2 + (4,23 - 3,77)^2)$$

$$\Leftrightarrow SQ_B = 1,26$$

$$MQ_A = \frac{SQ_A}{a - 1} = \frac{0,47}{3 - 1} = 0,24$$

$$F_A = \frac{MQ_A}{MQ_E} = \frac{0,24}{0,06} = 4,03$$

Anexo E- Figuras essenciais no processo de eletrodeposição

Como referido anteriormente, é possível verificar através dos ensaios na célula de Hull, o aspeto que a peça irá apresentar após eletrodeposição.

Deste modo, após a realização de cada ensaio, foi possível verificar o aspeto que a chapa apresentava e se existia a necessidade de adicionar algum aditivo de maneira a melhorar o seu aspeto. As Figuras que se seguem são alguns exemplos disso.

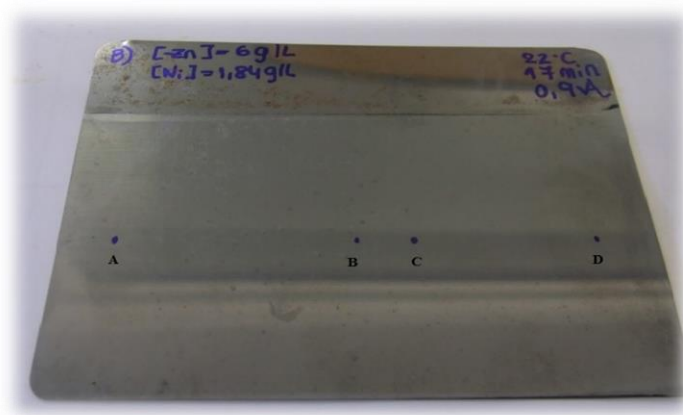


Figura 35- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: $[Zn]=6,00 \text{ g/L}$, $[Ni]=1,84 \text{ g/L}$, 22°C , 17 min e $0,9 \text{ A}$.

De acordo com a Figura 35, a região A correspondente a uma densidade de corrente de 4 A/dm^2 apresenta zonas informes.



Figura 36- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: $[Zn]=6,00 \text{ g/L}$, $[Ni]\approx 2,14 \text{ g/L}$, 26°C , 17 min e $1,1 \text{ A}$.

Pela Figura 36 é possível verificar que a partir da região B (correspondente a uma densidade de corrente de 2 A/dm²), há a existência de partes queimadas após ocorrer eletrodeposição.

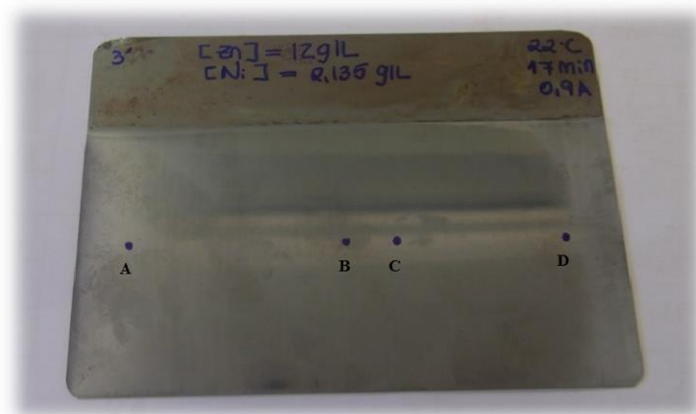


Figura 37- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: [Zn]=12,00 g/L, [Ni]≈2,14 g/L, 22 °C, 17 min e 0,9 A.

Para este caso é possível verificar que as regiões A (4 A/dm²) e D (0,5 A/dm²) apresentaram-se totalmente amorfas.



Figura 38- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: [Zn]=12,00 g/L, [Ni]≈1,84 g/L, 22 °C, 17 min e 1,1 A.

A Figura 38 permitiu verificar que uma elevada concentração de zinco presente no banho, originou uma chapa de aspeto totalmente informe.

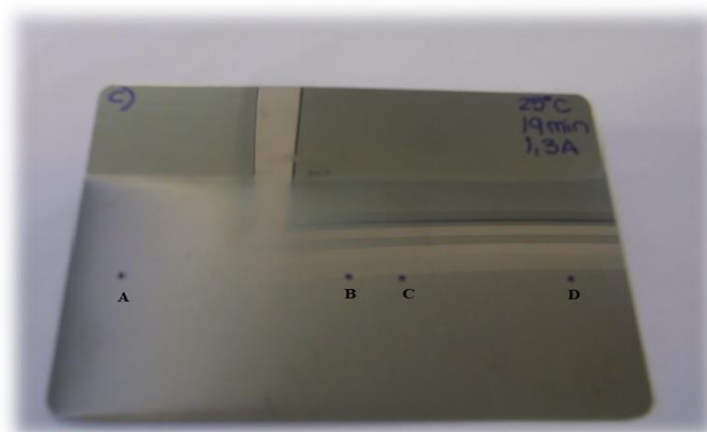


Figura 39- Chapa correspondente à terceira fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: 25 °C, 19 min e 1,3 A.

A terceira etapa de ensaios permitiu verificar que após a eletrodeposição, a chapa (Figura 39) apresentava-se completamente amorfa na região A (4 A/dm^2).



Figura 40- Chapa correspondente à quarta fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: 25 °C, 15 min e 1,3 A.

A Figura 40 corresponde a uma chapa que se apresenta amorfa nas regiões A (4 A/dm^2) e B (2 A/dm^2).



Figura 41- Chapa correspondente à quarta fase de ensaios acerca do banho de zinco-níquel, com as condições de operação: 29 °C, 15 min e 1,7 A.

De acordo com a Figura 41, a chapa apresentada possui a região A (4 A/dm^2) completamente amorfa.

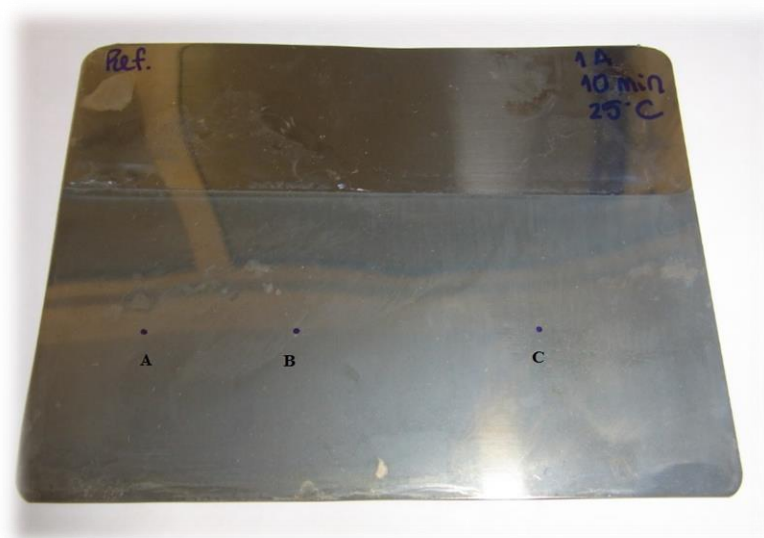


Figura 42- Chapa correspondente à primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, com as condições de operação da empresa: 25 °C, 10 min e 1 A.

A chapa submetida a eletrodeposição com as condições da empresa (Figura 42) apresenta um aspeto um pouco amorfo em todas as regiões (A, B e C).

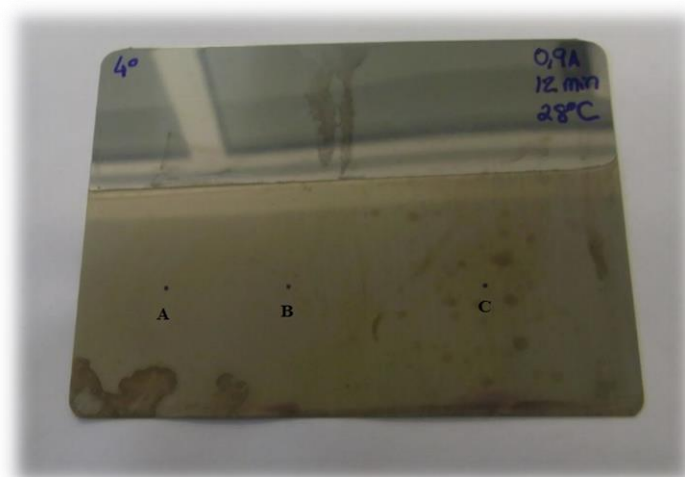


Figura 43- Chapa correspondente à primeira fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, com as condições: 28 °C, 12 min e 0,9 A.

A chapa presente na Figura 43 aparenta um aspeto informe e desbotado em todas as regiões em estudo: A (4 A/dm²), B (2 A/dm²) e C (0,5 A/dm²).

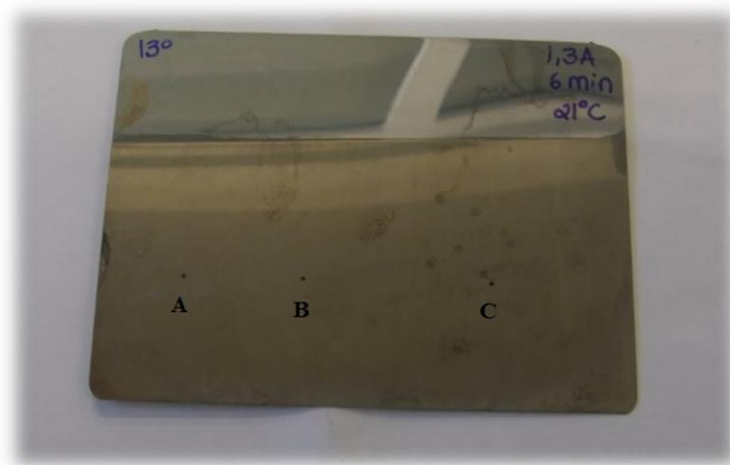


Figura 44- Chapa correspondente à segunda fase de ensaios acerca do banho de zinco alcalino, com as condições: [Zn]≈18,00 g/L, 21 °C, 6 min e 1,3 A.

Através da Figura 44 é possível verificar que a chapa apresenta um aspeto desbotado em todas as regiões em estudo.

Deste modo, através de ensaios na célula de Hull, é possível obter com antecedência o aspeto que as peças terão. A propósito de controlar o aspeto que o processo de eletrodeposição irá originar na peça, a empresa possui determinados aditivos (Tabela 72) que são adicionados ao banho de acordo com a necessidade existente.

Tabela 72- Informação sobre os aditivos e respetivas funções nos banhos de zinco-níquel e zinco alcalino [24].

Banho	Aditivo	Funcionalidade
Zinco-níquel	<i>ST 717 Ni</i>	Manter a concentração de Ni constante (1 mL/L sobe 0,1 g/L Ni);
	<i>ST 717 BC</i>	Controla a composição correta da liga, limpa amorfos na metade direita da célula de Hull;
	<i>ST 717 CA</i>	Agente corretivo quando temperatura é superior a 28 °C (adicionar 0,5 mL/L);
	<i>ST 717 I</i>	Controla a distribuição dos metais e composição da liga;
	<i>ST 717 II</i>	Dá brilho ao depósito;
	<i>ST 717 LCD</i>	Ajuda a limpar zonas amorfas na parte de trás da célula de Hull, ajuda a nivelar o revestimento nas zonas de baixa densidade;
Zinco alcalino	Envirozin Conditioner	Afinador de grão, ajuda a compensar a dureza da água;
	Envirozin 120 Base Aditive	Regula a distribuição das espessuras, evita queimados nas zonas de elevada densidade;
	Envirozin Extra	Elimina impurezas metálicas, elimina zonas escuras nas baixas densidades;
	Envirozin 120 Rack Brightener	Proporciona brilho ao depósito como também ajuda na penetração do depósito, e atua nas baixas densidades.

Anexo F- Produção da Retsacoat

Primeiramente, com o acesso ao volume de reagentes consumidos desde o mês de janeiro a setembro de 2015, foi possível fazer uma comparação acerca do consumo de reagentes dos banhos de zinco-níquel e zinco alcalino.

As Tabelas que se seguem referem-se ao consumo gasto relativamente a cada um dos banhos em estudo.

Tabela 73- Estimativa do consumo de reagentes durante nove meses de produção na empresa Retsacoat.

Mês	Consumo de reagentes (L/mês)	
	Zinco-níquel	Zinco alcalino
Janeiro	6686	6263
Fevereiro	6662	8107
Março	12593	11065
Abril	9399	8499
Maio	7224	6200
Junho	11303	5665
Julho	9133	8331
Agosto	31	0
Setembro	27201	26489

De modo a ter uma melhor percepção relativamente aos consumos dos banhos de zinco-níquel e de zinco alcalino, o gráfico a seguir compara o consumo de reagentes entre eles.

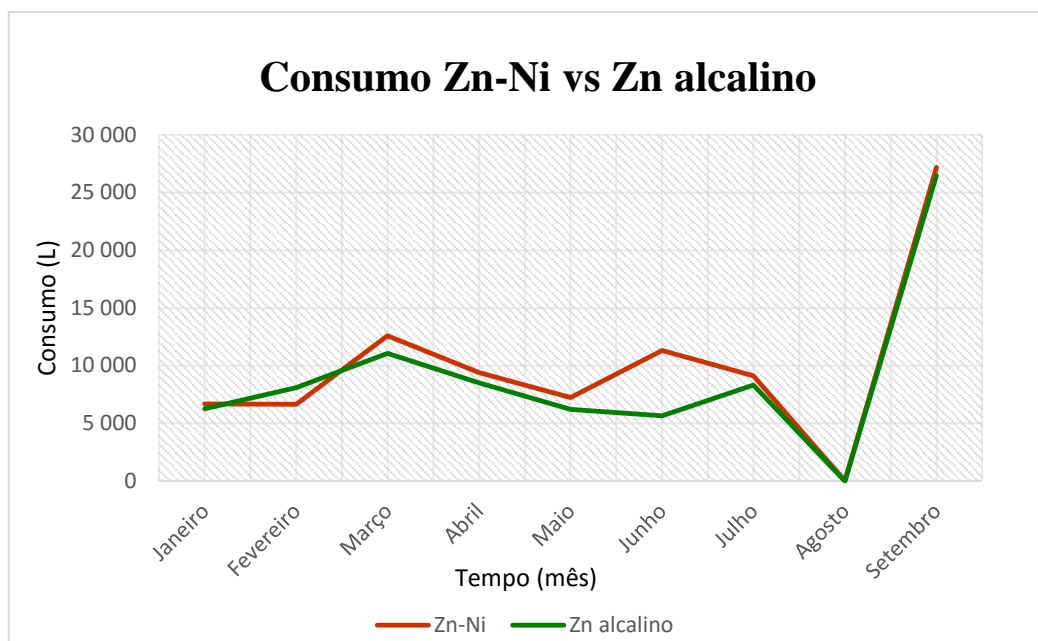


Figura 45- Consumo de reagente desde Janeiro a Setembro de 2015, relativamente ao banho de zinco-níquel e zinco alcalino.

Deste modo, o banho de zinco-níquel apresenta quase sempre um maior consumo nos reagentes necessários, mas este é também o processo que apresenta uma maior produção.

Como foi referido no subcapítulo 1.1 Objetivo da dissertação, como trabalho suplementar procedeu-se à determinação da área das peças revestidas na Retsacoat. Tal foi possível através de um programa elaborado no *Excel* pela empresa e com a ajuda de um paquímetro. Este tornou que fosse possível a medição do comprimento da rosca, cabeça, etc., dos parafusos. O parafuso após ter a área calculada, foi pesado.

Os valores obtidos foram colocados na base de dados da empresa, sendo a maior parte deles referentes à produção da Retsacoat para o presente ano.

Na Tabela que se segue está presente a informação obtida face aos produtos revestidos pela empresa Retsacoat desde o mês de Janeiro a Setembro de 2015. De notar que algumas referências já possuíam valores relativamente às áreas e respetivos pesos, e, que muitas outras não foram colocadas devido a falta de toda a informação.

Tabela 74- Lista de área e peso das peças de acordo com a ordem de trabalho da Retsacoat.

Ordem de Trabalho	Data	<i>m (g)</i>	<i>A (cm²)</i>	Ordem de Trabalho	Data	<i>m (g)</i>	<i>A (cm²)</i>
2	15/jan	10,22	18,43	6610	01/jun	46,67	20,58
116	06/jan	7,80	5,70	6611	01/jun	31,80	21,00
117	06/jan	243,70	43,40	6715	04/jun	243,70	43,40
359	13/jan	27,10	21,67	6717	04/jun	7,80	5,70
365	14/jan	27,30	14,30	6748	04/jun	3,56	6,68
370	14/jan	7,78	11,20	6749	04/jun	3,56	6,68
461	14/jan	243,70	43,40	6847	08/jun	8,51	6,70
593	16/jan	243,70	43,40	6848	08/jun	8,51	6,70
726	20/jan	27,30	14,30	6851	08/jun	243,70	43,40
1036	26/jan	243,70	43,40	7108	11/jun	243,70	43,40
1183	26/jan	46,67	20,58	7172	15/jun	243,70	43,40
1185	28/jan	7,78	11,20	7198	16/jun	46,30	31,90
1351	30/jan	243,70	43,40	7210	16/jun	24,50	15,40
1437	03/fev	7,80	5,70	7212	16/jun	24,50	15,40
1517	04/fev	243,70	43,40	7369	18/jun	7,80	5,70
1605	06/fev	3,30	5,39	7402	18/jun	243,70	43,40
1612	06/fev	27,10	21,67	7791	25/jun	243,70	43,40
1613	06/fev	243,70	43,40	7879	26/jun	243,70	43,40
1794	11/fev	7,78	11,20	8006	30/jun	243,70	43,40

Tabela 74.1- Continuação da lista de área e peso das peças de acordo com a ordem de trabalho da Retsacoat.

1837	12/fev	27,30	14,30	8028	01/jul	27,06	21,67
1935	13/fev	243,70	43,40	8039	01/jul	7,78	11,20
2043	18/fev	243,70	43,40	8049	01/jul	18,32	17,23
2119	19/fev	243,70	43,40	8177	03/jul	18,32	17,23
2197	18/fev	31,80	21,00	8202	02/jul	19,68	23,48
2198	18/fev	31,80	21,00	8205	06/jul	46,30	31,90
2315	24/fev	7,78	11,20	8266	07/jul	243,70	43,40
2406	13/fev	31,80	21,00	8293	08/jul	27,30	14,30
2407	25/fev	243,70	43,40	8294	08/jul	46,30	31,90
2537	02/mar	27,10	21,67	8297	08/jul	46,30	18,05
2554	02/mar	243,70	43,40	8300	08/jul	24,50	15,40
2726	05/mar	243,70	43,40	8304	08/jul	10,36	13,50
2869	10/mar	243,70	43,40	8469	09/jul	243,70	43,40
3064	12/mar	243,70	43,40	8526	10/jul	243,70	43,40
3106	12/mar	243,70	43,40	8681	14/jul	243,70	43,40
3219	16/mar	243,70	43,40	8708	15/jul	10,36	13,50
3263	17/mar	7,78	11,20	8739	15/jul	46,30	31,90
3573	20/mar	8,51	6,70	8740	15/jul	27,30	14,30
3574	20/mar	8,51	6,70	8836	16/jul	19,68	18,05
3575	20/mar	243,70	43,40	8837	16/jul	243,70	43,40
3777	26/mar	243,70	43,40	8951	21/jul	18,32	17,23

Tabela 74.2- Continuação da lista de área e peso das peças de acordo com a ordem de trabalho da Retsacoat.

3786	26/mar	8,51	6,70	8985	21/jul	243,70	43,40
3895	31/mar	243,70	43,40	9163	24/jul	7,80	5,70
3995	01/abr	27,06	21,67	9236	28/jul	243,70	43,40
4057	02/abr	243,70	43,40	9266	28/jul	31,80	21,00
4076	07/abr	7,78	11,20	9267	28/jul	46,30	31,90
4127	08/abr	243,70	43,40	9314	29/jul	243,70	43,40
4531	16/abr	243,70	43,40	9651	05/ago	19,68	23,48
4634	20/abr	8,51	6,70	9652	05/ago	243,70	43,40
4672	21/abr	7,78	11,20	9677	06/ago	243,70	43,40
4708	21/abr	3,56	6,68	9734	07/ago	243,70	18,05
4712	21/abr	46,30	31,90	9735	07/ago	18,32	17,23
4718	21/abr	243,70	43,40	9772	31/ago	243,70	43,40
4734	30/mar	24,50	15,40	9875	01/set	27,06	21,67
4877	24/abr	3,56	6,68	9886	02/set	31,80	21,00
4940	27/abr	243,70	43,40	9888	02/set	243,70	43,40
5015	28/abr	3,56	6,68	9903	02/set	7,78	11,20
5036	29/abr	46,30	31,90	9937	02/set	11,81	8,02
5103	29/abr	243,70	43,40	9941	02/set	46,30	31,90
5176	30/abr	8,51	6,70	9948	02/set	46,30	18,05
5177	30/abr	8,51	6,70	9961	03/set	243,70	43,40
5193	04/mai	31,80	21,00	10138	07/set	18,32	17,23

Tabela 74.3- Continuação da lista de área e peso das peças de acordo com a ordem de trabalho da Retsacoat.

5359	11/mai	18,32	17,23	10139	07/set	18,32	18,05
5417	07/mai	27,06	21,67	10152	08/set	243,70	43,40
5471	08/mai	27,06	21,67	10194	08/set	31,80	21,00
5473	08/mai	18,32	17,23	10553	15/set	46,30	31,90
5637	12/mai	243,70	43,40	10576	16/set	7,78	11,20
5725	14/mai	7,78	11,20	10577	16/set	27,30	14,30
5761	14/mai	10,22	18,43	10674	17/set	3,56	6,68
5763	14/mai	243,70	43,40	10687	17/set	31,80	21,00
5877	18/mai	31,80	21,00	10689	17/set	19,68	23,48
6205	25/mai	3,56	6,68	10746	18/set	243,70	43,40
6218	25/mai	27,06	21,67	10829	22/set	18,32	17,23
6244	26/mai	243,70	43,40	10847	22/set	243,70	43,40
6404	28/mai	18,32	17,23	10971	23/set	27,06	21,67
6488	29/mai	243,70	43,40	11125	25/set	243,70	43,40
6507	01/jun	3,56	6,68	11205	29/set	31,80	21,00
6508	01/jun	3,56	6,68	11206	29/set	31,80	21,00
6594	02/jun	243,70	43,40				